

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-504799

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)6月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I
C 08 L 67/04	L P D	8933-4 J	
B 29 C 47/00		8016-4 F	
		55/28	7258-4 F
C 08 J 3/20	C F D Z	9268-4 F	
5/18	C F D	9267-4 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 66 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-516685
(86) (22)出願日	平成3年(1991)9月4日
(85)翻訳文提出日	平成5年(1993)3月5日
(86)国際出願番号	PCT/US91/06327
(87)国際公開番号	WO92/04413
(87)国際公開日	平成4年(1992)3月19日
(31)優先権主張番号	579,000
(32)優先日	1990年9月6日
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	579,005
(32)優先日	1990年9月6日
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	バイオパック テクノロジー リミテッド アメリカ合衆国コロラド80403 ゴールデンマッキンタイア4545
(72)発明者	シンクレア、リチャード ジー。 アメリカ合衆国 オハイオ 43220 コロンバス ケンウェイ コート 985
(72)発明者	ブレストン、ジョゼフ アール。 アメリカ合衆国 オハイオ 43066 ラドノア ノース ステイト ルート 257 4093
(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乳酸からの包装用熱可塑性プラスチック

(57)【要約】

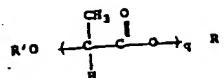
第1の一般的な態様は、乳酸のオリゴマーの誘導体、および乳酸のような混合物を用いて均質に可塑化されたポリ(乳酸)の環境生分解性組成物である。第2の一般的な態様は、乳酸繰り返し単位nは450~10000の間の整数を表わし、 α 炭素はD-またはL-単位のどちらかが優位であるL-およびD-配置の混合物である乳酸を重合させてなる生分解性ポリマーである。第3の一般的な態様は、ポリ(乳酸)と、ポリ(エチレンテレフタレート)、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの物理的混合物からなるグループから選択されたポリマーとの物理的混合物の配合物の環境分解性組成物である。第4の一般的な態様は、組成物の約1~99重量%を構成するポリ(乳酸)および弾性の配合相容性ポリマーの物理的混合物からなる環境分解性組成物である。

請求の範囲

1.

a. ポリ(乳酸)；

b. 次の式：

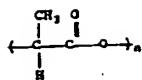


[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2≤q≤75の整数である]で示されるグループから選択された乳酸の1種以上のオリゴマー説導体の可塑剤からなり、その際、前記の可塑剤はポリマー中に均一に分散している脂可塑性ポリマー組成物のための代用物として使用することができる環境生分解性組成物。

2. qが2≤q≤10の整数を表わす請求項1記載の組成物。

3. ポリ(乳酸)が式：



[式中、nは繰り返し単位の数を表わし、nは150±n±20000の整数を表わす]で示されるポリマーである請求項1記載の組成物。

4. 前記の組成物は延伸しておらず、約300～約200000psiの引張強さを有し、約50～約1000%の破断伸びを有し、約20000～約250000psiの接触モジュラスを有する請求項1記載の組成物。

5. 前記の組成物は延伸しておらず、約1200～約40000psiの引張強さを有し、約100～約800%の破断伸びを有し、約20000～約75000psiの接触モジュラスを有する請求項1記載の組成物。

6. 前記の組成物は延伸しておらず、約4500～約10000psiの引張強さを有し、約100～約600%の破断伸びを有し、約165000～約225000の接触モジュラスを有し、約150～190°Fの融点を有する請求項1記載の組成物。

7. 前記のポリマーが、レーラクチド、D-ラクチド、メソD、レーラクチド、ラセミD、D-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択され

たラクチドのモノマーから説導される請求項1記載の組成物。

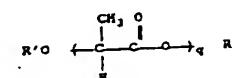
8. 前記の組成物が、可塑剤約2～約60重量%を含有する請求項1記載の組成物。

9. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された前記の組成物中に分散された付加的可塑剤を含有する請求項1記載の組成物。

10.

a. ポリ(乳酸)を供給し；および

b. 可塑剤を式：



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、Rは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、qは2≤q≤75の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の説導体から選択されたポリ(乳酸)中に均質混合することよりなる脂可塑性ポリマー組成物。

組成物の代用物として使用することができる生分解性組成物の製造方法。

11. qが2≤q≤10の整数を表わす請求項10記載の製造方法。

12. 前記の可塑剤を、約2～約60重量%の間の可塑剤含量が得られるような量で添加する請求項10記載の製造方法。

13. 乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された付加的可塑剤を均質混合することよりなる請求項10記載の方法。

14. 前記のポリマー中に前記の可塑剤の均一な分散体が得られるような方法で可塑剤を均質混合することよりなる請求項12記載の方法。

15. インフレートフィルムとして可塑化したポリ(乳酸)を押出成形する請求項14記載の方法。

16. インフレートフィルムの押出の間、可塑剤の均質な分散体を維持することよりなる請求項15記載の方法。

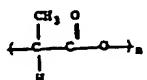
17. 可塑剤がポリマー中の均質な分散体として維持されるような方法で、前記の組成物を加工することよりなる請求項14記載の方法。

18. 可塑剤がポリマー中の均質な分散体として維持されるような方法で、前記の組成物を凍結すること

よりなる請求項14記載の方法。

19. モノマーがポリマー中の均一な分散体として維持されるような速度で溶融加工しかつ急冷することよりなる請求項10記載の方法。

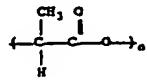
20. 工程(a)で次の繰り返し単位:



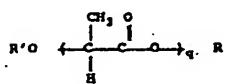
〔式中、nは繰り返し単位の数を表わし、nは150≤n≤20000の整数を表わす〕を有するポリ(乳酸)を供給し:

このポリ(乳酸)を、延伸していないしていない場合に、約1200～約40000psiの引張強さ、約100～約800%の破断点伸び、および約20000～約75000psiの接触モジュラスを有する組成物を得るために可塑化することよりなる請求項15記載の方法。

21. 工程(a)で次の繰り返し単位:



〔式中、nは繰り返し単位の数を表わし、nは150≤n≤20000の整数を表わす〕を有するポリ(乳



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、qは2≤q≤75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の母体からなるグループから選択された第1の可塑剤を第1の温度で溶融配合し:

b. 選られた配合物に、乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を第2の温度で溶融配合し:これにより可塑剤の均一な分散体が得られることよりなるポリ(乳酸)中へ可塑剤を均質混合するための方法。

25. qが2≤q≤10の整数である請求項24記載の方法。

26. 可塑剤をポリマー中の均一な分散体として維持するような速度で前記の組成物を急冷することよりなる請求項24記載の方法。

散)を供給し:

このポリ(乳酸)を、延伸していない場合に、約4500～約10000psiの引張強さ、約100～約600%の破断点伸び、約165000～約22500の接触モジュラスを有し、および約150～約190°Fの融点を有する組成物を得るために可塑化することよりなる請求項15記載の方法。

22. 配合した組成物を得るために、

a. ポリ(乳酸)に、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤を、第1の温度で溶融配合し:

b. 選られた配合物に、乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を、第1の温度より低い第2の温度で溶融配合し:

それにより可塑剤の均一な分散体を得ることよりなるポリ(乳酸)中へ可塑剤を均質混合する方法。

23. 可塑剤をポリマー中の均一な分散体として維持するような速度で前記の組成物を急冷することよりなる請求項22記載の方法。

24. 配合した組成物を得るために、

a. ポリ(乳酸)に、式:

27. ポリ(乳酸)を含有する環境分解性ポリマー組成物において、繰り返し単位がL-またはD-乳酸体であり、どちらかの乳酸体の優位があり、その中に、式:



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、qは2≤q≤75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の母体からなるグループから選択された可塑剤が約0.1重量%より多く均一に分散しているポリ(乳酸)を含有し、その酸、延伸していない組成物が少なくとも約5000psiの引張強さ、少なくとも約200000psiの接触モジュラスを有し、主に黒色である結晶性ポリスチレンの代用樹として使用するのに適当なポリ(乳酸)を含有する環境分解性ポリマー組成物。

28. 前記の可塑剤が:

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーお

特表平6-504799 (7)

7.0. 供給されたポリマーが、約1.8～約2.6の間の多分散性、 M_w/M_n を有する請求項5.5記載の方法。

7.1. ポリマーが約100000ボアズより低い粘度を有する請求項5.5記載の方法。

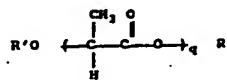
7.2. フィルムまたはシートが約70°Cの形状安定性を有するまで、アニールを約80°C～約140°Cの温度で行なう請求項5.5記載の方法。

7.3.

a. ポリ(乳酸)：

b. ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの混合物から選択されたポリマー：および

c. 式：



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており。

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており。

7.7. 可塑剤が、油融配合成分の相容性を提供するために有効な量で存在することよりなる請求項7.6記載の組成物。

7.8. 可塑剤が、温分による分解に対する感度を調節するために有効な量で存在することよりなる請求項7.6記載の組成物。

7.9. 前記の可塑剤が、約0.1～約10重量%の間の量で添加される請求項7.3記載の組成物。

8.0. ポリ(乳酸)約1～約99重量%を含有する請求項7.3記載の組成物。

8.1. ポリ(乳酸)約5～約50重量%を含有する請求項7.3記載の組成物。

8.2. ポリ(乳酸)約10～約20重量%を含有する請求項7.3記載の組成物。

8.3. ポリ(乳酸)約80～約98重量%を含有する請求項7.3記載の組成物。

8.4.

a. ポリ(乳酸)を供給し：

b. ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの混合物からポリマーを選択し：

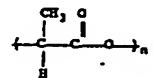
c. 式：

RおよびR'は双方ともHであることはなく、

qは2.5～7.5の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の群からなるグループから選択された可塑剤の物理的混合物を油融配合し、その群、前記のオリゴマーは約5400より低い数平均分子量を有し；前記の可塑剤は少なくともポリ(乳酸)中に均一に分散していることよりなる環境分解性組成物。

7.4. qが2.5～1.0の整数を表わす請求項7.3記載の組成物。

7.5. 1種以上のポリ(乳酸)が、構造：

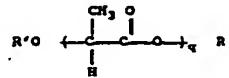


[式中、qは7.5～10000の整数を表わす]を有する請求項7.3記載の組成物。

7.6. 前記の可塑剤が、

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、これらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤、その群、前記のオリゴマーは約5400より低い数平均分子量を有する；および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤からなる請求項7.3記載の組成物。



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており。

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は双方ともHであることはなく、

qは2.5～7.5の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の群からなるグループから選択された可塑剤を供給し；および

d. 工程(a)および工程(b)のポリマーを工程(c)の可塑剤と配合することよりなる請求項7.3記載の組成物の製造方法。

8.5. 油融配合成分の相容性を提供するために有効な量で存在する可塑剤を供給することよりなる請求項8.4記載の方法。

8.6. 温分による分解に対する感度を調節するために有効な量で存在する可塑剤を供給することよりなる請求項8.4記載の方法。

8.7.

a. ラクチドのオリゴマーまたは乳酸のオリゴマ

特表平6-504799 (8)

一からなるグループから選択された第2の可塑剤を供給し、および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤を供給することよりなる請求項8-4記載の方法。

8-8. オリゴマーは約720より下の数平均分子量を有する請求項8-7記載の方法。

8-9. q が2≤ q ≤10の整数を表わす請求項7-3記載の方法。

9-0. 可塑剤を約0.1~約10重量%の割合で添加する請求項8-4記載の方法。

9-1. 配合を溶融配合により達成する請求項8-4記載の方法。

9-2. 配合を強リロール配合により達成する請求項8-4記載の方法。

9-3.

a. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されたラクチドモノマーを供給し；

b. ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマー、およびこれらの物理的混合物

9-5. 残留するモノマーの量を監視し、残留モノマーを含んだ配合物が得られるように工程(d)の重合を制御する請求項9-3記載の方法。

9-6. 請求項9-3記載の方法により得られた組成物。

9-7. 溶融配合組成物の相容性を提供するために有効量の可塑剤を添加することよりなる請求項9-3記載の方法。

9-8. 溫分により分解するようにその感受性を調節するために有効量の可塑剤を添加することよりなる請求項9-3記載の方法。

9-9. 約720より下の数平均分子量を有するラクチドのオリゴマー、または乳酸のオリゴマーからなるグループから選択された可塑剤を供給することよりなる請求項9-3記載の方法。

10-0. q が2≤ q ≤10の整数を表わす請求項9-3記載の方法。

10-1.

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を供給し、その際このオリゴマーは、約5400より下の数平均分子量を有し；および/または

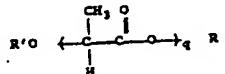
b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑

からなるグループからポリマーを選択し；

c. (a)で選択されたラクチド由より(b)で選択されたポリマーを、ラクチドの溶融およびポリマーの少なくとも部分的な溶解に適した条件で混合し、加熱し；

d. ポリラクチドおよびポリマーの配合物を得るために、ラクチドを工程(c)の混合物中で重合させ；

e. 重合の後に、この配合物に、式：



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2≤q≤75の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤を添加することよりなる環境分解性組成物を製造する方法。

9-4. 付加的工程：

1. この配合物を自立構造に成形することよりなる請求項9-3記載の方法。

剤を供給することよりなる請求項9-3記載の方法。

10-2. 可塑剤を約0.1~約10重量%の割合で添加する請求項10-0記載の方法。

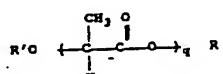
10-3. 請求項9-3記載の方法から得られた組成物。

10-4.

a. ポリ(乳酸)；

b. 改善された衝撃強さの組成物を提供する弾性配合相容性ポリマー、およびこの弾性配合相容性ポリマーは離散して均質に結合している；および

c. 式：



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2≤q≤75の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤、およびこの可塑剤は少なくともポリ乳酸に均質に分散している物理的混合物の配合物からなる環境分解性組成物。

特表平6-504799 (9)

105. 可塑剤が所望の剛性を提供するために有効量で存在する請求項104記載の組成物。

106. 可塑剤が、ポリ(乳酸)および弾性衝撃改良剤のより均質な相容性を供給するための量で存在することよりなる請求項104記載の組成物。

107. 可塑剤が、

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤、その既記のオリゴマーは約5400より下の数平均分子量を有する: および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤からなる請求項104記載の組成物。

108. 前記のオリゴマーが約720の数平均分子量を有する請求項107記載の組成物。

109. qが2≤q≤10の整数を表わす請求項104記載の組成物。

110. 約0.1~約10の間の重量%の可塑剤を含有する請求項104記載の組成物。

111. 約1~約99の間の重量%のポリ(乳酸)を含有する請求項104記載の組成物。

112. 弹性配合相容性ポリマーが、ポリイソブレン(ガタバーチャ)、ステレン-イソブレン-ステレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジ

ールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており。

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく。

qは2≤q≤75の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の前導体からなるグループから選択された可塑剤を供給し:

c. 改善された耐衝撃性組成物の弾性配合相容性ポリマーを供給し、その際この弾性配合相容性ポリマーは遮蔽して均質に結合している: および

d. 工程(a)および(c)のポリマーを工程(b)の可塑剤と配合する請求項104記載の方法。

117.

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された約5400よりしたの数平均分子量を有する第2の可塑剤を供給し: および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤を供給することよりなる請求項104記載の方法。

118. 約720以下の数平均分子量を有するオリゴマーを供給する請求項116記載の方法。

119. 第1の可塑剤を第1の温度で均質混合させ、

シーステレンブロックコポリマー、ステレン-エチレン-シーステレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマーおよびこれららの混合物からなるグループから選択された請求項104記載の組成物。

113. 弹性配合相容性ポリマーが、著しく水に溶けたまたは水溶性でないポリウレタンから選択された請求項104記載の方法。

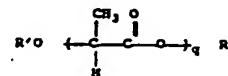
114. 配合相容性ポリマーがセグメントポリマーである請求項104記載の組成物。

115. 弹性配合相容性ポリマーが、ポリ(ブレンテレフタレート)の硬質結晶性セグメントと、ポリ(エーテルグリコール)の軟質長鎖セグメントのブロックコポリマー、天然ゴム、ステレン-ブタジエンコポリマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された請求項114記載の組成物。

116.

a. ポリ(乳酸)を供給し:

b. 式:



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリ

ールまたはアセチルを表わし、R'は飽和されており。

120.

1. 工程(b)で供給した可塑剤を、工程(d)で第1の温度で配合し:

2. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を、第1の温度より低い第2の温度で配合する請求項116記載の方法。

121. 可塑剤を約0.10~約10重量%の間の量で添加する請求項116記載の方法。

122.

a. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された1種以上のラクチドを、改善された耐衝撃性組成物を供給する弾性配合相容性ポリマーと混合させ:

b. 配合相容性ポリマーを工程(a)のラクチド中で加熱して、溶解させて溶液を形成させ:

c. ラクチドを溶液中で重合させ: および

d. 可塑剤を組成物中で均質混合させ、それにより可塑剤は均質に分散され、その際、1種以上のポリ(乳酸)および可塑剤は、式:

記された第1の可塑剤：および

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物から選択された第2の可塑剤よりなる請求項129記載の組成物。

131. 約0.1～約10の間の重量%の可塑剤を含有する請求項129記載の組成物。

132. 約1～約99の間の重量%のポリ(乳酸)を含有する請求項129記載の組成物。

133.

a. ポリ(乳酸)を供給し；

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された可塑剤、その組、前記のオリゴマーは約5400より下の数平均分子量を有する；

c. 改善された耐衝撃性組成物を供給する弾性配合相容性ポリマーを供給し、前記の弾性配合相容性ポリマーは屈曲して均質に結合している；

d. 工程(a)および(c)のポリマーを、工程(b)の可塑剤と混合することよりなる請求項129記載の組成物を製造する方法。

134. 約720より下の数平均分子量を有するオリゴマーを供給する請求項133記載の方法。

乳酸からの包装用熱可塑性プラスチック

本発明は、次の4つの米国特許からなるもので、かつこれらの優先権を請求している：1つはポリ乳酸からの生分解性の包装用熱可塑性プラスチック、出願番号07/579005、出願日：1990年9月6日；もう1つは結晶性ポリスチレンの生分解性の代用品、出願番号07/579465、出願日：1990年9月6日；もう1つはポリ乳酸の配合物、出願番号07/579000、出願日：1990年9月6日；もう1つは分離性新規改質ポリ乳酸、出願番号07/579460、出願日：1990年9月6日；上記のすべての出願はバッテレ・メモリアル・インスティトゥート (Battelle Memorial Institute) が願主人である。

産業上の利用分野

本発明の第1の一般的な趣総は、非分解性のプラスチック(たとえばポリエチレン)により供給される通常の包装用の用途に適当なL-ラクチド、D-ラクチド、D、L-ラクチドおよびこれらの混合物の可塑化された生分解性ポリマーに関する。この趣総はさらに、このようなポリマーからの柔軟なフィルムおよび他の各

該用品の製造方法およびその独自の生成物に関する。本発明は、生分解性の、有効なフィルム成形プラスチックの物理的特性を有する生成物を製造するのに有効である。

本発明の第2の一般的な趣総は、しばしば延伸ポリスチレンまたはOPSとして公知の結晶質ポリスチレンの代用品であるオフセットである材料およびその製造を開示している。この材料は、結晶質ポリスチレンのオフセットであるが、約1年にわたり環境で分解することができるポリエチレンから構成される。この材料は、D-乳酸またはL-乳酸、およびD、L-乳酸から製造された組合した乳酸からなるポリエチレンである。2つの組合したモノマー単位の割合、加工処理およびたまに必要な補助剤は、結晶性ポリスチレンオフセットの正確な必要条件に対して必要な正確な物理的特性を決定する。このように、ほぼ90/10のL-乳酸/D、L-乳酸の組合では、組合した乳酸(P-LA)は、良好な半透明の熱可塑性プラスチックであり。これは透明、無色および著しく剛性である。このように、分解性および1方向プラスチックのフィルム、フォームおよびその他の熱成形品の製造のために特に適当である。包装用プラスチックとしてのこの用途が提供される場合、ポリ(乳酸)は、環境中に放置されるとき々に環境的に生分解して無害な生成物になる。この無害な消失は、環境でのプラスチック汚染の増加す

る問題を軽減することができる。

本発明の第3の主要な趣総は、通常の熱可塑性プラスチックとポリ(乳酸)との配合物に関する。これは新規の環境生分解性熱可塑性プラスチックを供給する。この環境生分解性熱可塑性プラスチックは、広範囲な適用に有効である。

本発明の第4の主要な趣総は、相容性エラストマーとポリラクチドとの配合物に関する。これはポリ(乳酸)で改質された衝撃強さを提供し、衝撃改質ポリスチレンが用いられるような広い範囲の適用に有効である。

従来の技術

販賣されるプラスチックの包装材料の莫大な量に対する解答として、環境生分解性包装用熱可塑性プラスチックが必要である。米国で1987年に販売されたプラスチックは537億ポンドであり、そのうち127億ポンドは包装用プラスチックとして記載されている。この著しい量のプラスチックは販賣され、プラスチック汚染を引き起こし、これは風景の汚点であり、海洋生態を脅かす。死亡数は年間海鳥1～2百万羽および海洋哺乳類100000匹程度の高い確率が見限られる。

プラスチック包装の処分のもう一つの問題は、減少する埋立地の概念である。1990年代の初頭で販賣

された固体廃棄物のための利用可能な埋立地は使い切ってしまうと見限られる。プラスチックは固体廃棄物の約3重量%および6容量%を構成する。

通常のプラスチックのもう一つの欠点は、これが最終的に石油から由来することであり、この石油は、不確定な外国の原油輸入に依存してプラスチックを残す。よりよい供給原科は再生可能な国内供給源から由来することが望ましい。

しかし、包装用プラスチックを使用するよい理由がある。これは興味をひく包装の形で美的な品質を提供し、この包装は迅速に組み立てることができ、製品の特定の単位を入れることができる。このような包装は清潔で、耐久性、および内容物を保護するための透明性のような所望の品質を保持する。このような包装は製品の低いコストおよび化学的安定性について知られている。この安定性は、しかし、プラスチックの著しく長い寿命を尋ね、その結果この一回の使用が終わったとき、廻収された包装は果てしなく長い時間、環境中に残ってしまう。

乳酸のポリマーおよびコポリマーは、生分解性、生体適合性および熱可塑性であるため、特殊な材料として以前から公知であった。このようなポリマーは良好な熱可塑性に準拠し、かつ動物体内で数週間から1年の期間にわたり加水分解を経て100%生分解性である。温った環境中で、土壤および海水上またはその中

に置かれた場合、これは数週間後にゆっくりと分解し始め、ほぼ数年で消失する。この分解生成物は乳酸、二酸化炭素および水であり、これら全ては無害である。

熱可塑性プラスチックの特性を他のものを用いて復活することは、当業者にとって予想できないと評価される。このように、結晶性ポリスチレンに関して、ポリスチレンの十分な性能についての厳格な要求があり、このポリスチレンは数年にわたり、製造および結晶性ポリスチレン等級の最終使用特性に合うように開発されてきた。

実際に、乳酸は環状の二量体のラクチドに変換され、これは重合のためのモノマーとなる。乳酸は、たとえばコーンスターまたはコーンシロップのような安価な供給原科から発酵により、またはたとえばエチレンのような石油化学的供給原科から利用することができる。ラクチドモノマーは、通常、プラスチック製造について公知の一般的な方法の触媒を用いた溶融重合により樹脂に変換される。中固体のモノマーから重合を行うことにより、樹脂重合中の融通性を得ることができる。分子量は簡単に制御することができる。組成は特別な特性を導入するために変えることができる。

多様な環状エステル、たとえばグリコリド、ラクチドおよびラクトンのモノポリマーおよびコポリマーは、多くの特許および科学刊行物に開示されている。初期

の特許は、重合した乳酸、ラクチドまたは両方の製造を開示しているが、しかし、これは良好な物理的特性を有する高分子のポリマーを達成しておらず、このポリマー生成物は、しばしば粘性材料であった。たとえば、米国特許第1996970号；同第236251号；同第2683136号；および第3565859号明細書参照。Lowの特許の、米国特許第2668162号明細書は、純度のグリコリドおよびラクチドを、ラクチドの高分子量のポリマーおよびコポリマーを得るために使用することが記載されている。ラクチドおよびグリコリドの共重合は弱性を付与し、このコポリマーと比較して熱可塑性の加工性を改善する。強調点は延伸可能な常温延伸可能な繊維に置かれていた。フィルムは自立性、または剛性、韧性および透明または不透明として記載されている。このポリマーは高溶融および剛性である。米国特許第3565869号明細書は、ポリグリコリド中のモノマーの存在への典型的な量度、つまり生成物からのモノマーの除去を開示している。Filachione et al.の米国特許第2396994号明細書においては、強い延展触媒の存在で乳酸から低分子量のポリ(乳酸)を製造する方法が開示されている。Filachione et al.の米国特許第2438208号明細書においては、酸性のエカル化触媒を用いたポリ(乳酸)の温熱的製造方法が開示されている。Tadaka et al.の米国特許第4683

288号明細書中には、酸性クレー、活性クレーの触媒を用いた乳酸および/またはグリコール酸の重合または共重合が開示されている。このポリマーの数平均分子量は少なくとも5000であり、有利には5000~30000である。Hutchinsonの米国特許第4789726号明細書中では、高分子量のポリエステルの制御された加水分解による、特定の低~中分子量のポリラクチドまたはポリ(ラクチド-コーグリコリド)の製造方法が開示されている。特許および他の文献中の開示は、著しい強度、結晶性、延伸可能、柔軟性のポリマーを製造するためのラクチドの重合および共重合の方法を開示しており、このポリマーは、生分解性および生体適合性の、しばしば吸収性ともいわれる繊維および人工被覆に加工される。このポリマーはゆっくりと加水分解により消失する。たとえば、米国特許第2703316号、同第2758987号、同第3297033号、同第3463158号、同第3498957号、同第3531561号、同第3620218号、同第3636956号、同第3736646号、同第3797499号、同第3839297号、同第3982543号、同第4243775号、同第4438253号、同第4496446号、同第4621638号、欧州特許出願EP0146398号、国際特許出願WO86/00533号およびドイツ連邦共和国連邦共和国特許出願公開DE21181

特表平G-504799 (19)

27号(1971)明細書参照。Teadが開示した米国特許第4539981号および第4550448号明細書は人工被覆層に適した高分子量一時であり、一方欧州特許第321176(1989)号明細書では、米国特許において開示されたポリラクチドから製造される延伸された再吸収性熱可塑性プラスチック膜の製造方法を開示している。米国特許第4603695号では手術用接着防止シートを開示している。米国特許第4534349号明細書は、神経導管用の医療用デバイスを構成している。R.G. Sinclair et al.、乳頭表面保護に使用するグリコール酸および乳酸ベースのインプラント用デバイスの開発および評価、I:において、AD748410、National Technical Information Service、レーラクチドおよびグリコールのポリマーおよびコポリマーの開発および評価において、これらのポリマーはポリグリコリドの場合、明褐色であり、より多くのラクチドを均質混合したポリマーの場合には色が増す。第2の系列のポリマーはラクチドのホモポリマーであり、これはスノーホワイト色の結晶性の固体である。

その他の特許は、このようなポリマーをバイオメディカル用具の具の柔軟性の手術用の糸子、スクリュー、釘、ピンおよび骨板としての使用を開示している。たとえば、米国特許第3739773号；第4060089号および第4279249号明細書参照。

生物学的に活性の若葉と、ラクチドおよび/またはグリコリドのポリマーおよびコポリマーとの混合物を用いた制御された放出デバイスは開示されている。たとえば米国特許第3773919号；第3887699号；第4273920号；第4419340号；第4471077号；第4578384号明細書。また、米国特許第4728721号明細書では、Yasuda et al.は、未反応モノマーまたはモノマーおよび低重合段階のポリマーの除去のために、水および水溶性有機溶剤を用いた生分解性高分子量ポリマーの処理を開示している。2000~50000の分子量のポリ(乳酸)および乳酸およびグリコール酸のコポリマーは、マイクロカプセル用の付着剤としての使用のために、重複結合により製造される；R.G. Sinclair, in Environmental Science & Technology, 7 (10), 955(1973)。R.G. Sinclair, 第5回生物学的に活性の材料の制御された放出に関する国際シンポジウムの学会報, 5.12.1および8.2, University of Akron Press, 1978。ラクチドポリマーおよびコポリマーのこのような選用は、柔軟性のまたはガラス状の材料が必要であり、これは設計可能であり、熱可塑性の包装材料への明らかな使用のための物理的特性を開示していない。R.G. Sinclairは、乳酸ポリマー-バイオメディカルの使用および殺虫剤送付のための制御された放出適用；Proc. of the First Annual Corn Util. Conf., p. 211, 19

87年6月11~12日において、ホモポリマーとしておよびグリコリドおよびカプロラクトンとのコポリマーとしてラクチドのいくつかの利点が開示されている。

いくつかの言及が、ラクチドコポリマーの包装用の選用のための使用について先行技術において開示されている。このように、前記したLoweの特許において、透明で自立性のフィルムはラクチドおよびグリコリドのコポリマーは記載されている。米国特許第2703316号明細書におけるラクチドポリマーはフィルム成形体として記載されており、これは柔軟で延伸可能な。『ラッピングティッシュ』は、柔軟性、弾性および強度、または柔軟であると開示されている。しかし、柔軟性を得るためにには、このポリラクチドが溶融性溶剤で溶かさなければならず、他方では、柔軟で柔軟性を失うためには、このポリラクチドが溶融性溶剤で溶かさなければならず、他方では、柔軟性を失うためのラクチドポリマーの特別な改質剤を開示した先行技術の例である。米国特許第2758987号明細書には、レーラクチドまたはD,L-レーラクチドのホモポリマーが開示されており、これは透明で強度で延伸可能なフィルムへ溶融プレス加工可能なものとして記載している。このポリ(レーラクチド)の特性は、引張強さ: 29000 p.s.i.; %伸び率: 23%; 引張弹性率: 710000 p.s.i.として示された。ポリ(D,L-レーラクチド)の特性は、引張強さ: 26000 p.s.i.

%; 伸び率: 48%; および引張弹性率: 26000 p.s.i.である。レーラクチド、L-レーラクチドのコポリマーはレーラクチド、L-乳酸のコポリマーであり、重量で50/50の混合物に対してのみ開示されている。粘着温度特性だけが示されている(例3)。これは柔軟体の(光学活性の、たとえばレーラクチド)モノマーの構成が、高い強度の発生のために有利であることが主張されている。このように、米国特許第3021309号明細書中で、ラクチドはD-バレロラクトンおよびカプロラクトンと共に混合させてラクチドポリマーを改質し、柔軟で白色の結晶性の固体を得ている。柔軟な固体のコポリマー組成物は、カプロラクトンおよび2,4-ジメチル-4-メトキシメチル-5-ヒドロキシベンタノ酸ラクトンのコポリマーを有するものだけを言及しており、ラクチド組成物を有するものではない。米国特許第3284417号明細書は、ポリエステルの製造に関するものであり、これはエラストマーおよび柔軟体の製造のための可塑剤および中间体として有効である。この特許は、所望の中間体を得るために、ラクチドおよび7~8員環のラクトン、たとえばD-カプロラクタムをベースとした組成物の使用を除外している。引張強さ、弾性率、または%伸び率のデータは記載されていない。

米国特許第3297033明細書には、グリコリドおよびグリコリド-ラクチドコポリマーの、混合の

持表平6-504799 (14)

ために適した繊維へ延伸可能な不透明な材料を製造するための使用が記載されている。これは、「可塑剤は結晶化度を妨害するが、スポンジおよびフィルムのために使用することができる」と述べられている。このような説明において、ラクチドポリマーおよびコポリマーが可塑化していない限り、剛性であることが明らかである。このことは米国特許第3,736,646号明細書でも事実であり、ラクチドーグリコリドコポリマーが、塩化メチレン、キシレンまたはトルエンのような溶剤の使用により軟化する。米国特許第3,797,499号明細書において、L-ラクチドとD-ラクチドとのコポリマーが、吸収性繊維のための延伸繊維において著しい柔軟性を有するとして引用されている。このような繊維は50,000 P.S.I.よりも大きい強度を有し、約20%の伸び率を有する。Schneider の、第5段落、1行には、本発明において提供された範囲内の高められた特性に対応して示されている。たとえばグリセリルトリアセテート、エチルベンゾエートおよびグエチルフタレートのような可塑剤が用いられる。モジュラスは約百万 P.S.I. である。これは、繊維のその使用を反映する最高に柔軟な包被用組成物と比較することができるさらに著しく剛性の組成物である。米国特許第3,844,987号明細書は、生分解性ポリマーと、天然の生分解性生成物、たとえばセルロース性材料、ダイズ粉末、もみ殻および環状糊母

、本発明の利点（たとえば、独自の物理的特性を提供する乳酸ベースの可塑剤の均質な分散体）は博られない。

米国特許第4 6 2 0 9 9 9号明細書は、3-ヒドロキシブチレートのポリマーおよび3-ヒドロキシブチレート／3-ヒドロキシバレートコポリマーから構成される生分解性のごみ袋組成物を掲示している。比較による、乳酸は2-ヒドロキシプロピオン酸である。米国特許第3 9 8 2 5 4 3号明細書は、柔軟性を得るために、ラクチドコポリマーを有する可塑剤として揮発性溶剤の使用を掲示している。米国特許第4 0 4 5 4 1 8号および第4 0 5 7 5 3 7号明細書は、柔軟性を得るためにカブロラクトンと、L-ラクチドまたはD、L-ラクチドと、L-ラクチドまたはD、L-ラクチドのどちらかのラクチドとの共重合に頼っている。米国特許第4 0 5 2 9 8 8号明細書は、改善された耐熱性および吸収性緩合系のための組成物安全性を得るために、ポリ(ポリオキサン)の使用を掲示している。米国特許第4 3 8 7 7 6 9号および第4 5 2 6 6 9 5

は、高めた温度でのみ変形可能であるラクチドおよびグリコリドのポリマーと、およびコポリマーの使用を開示している。欧洲特許出願第0108933号明細書はグリコリドコポリマーをポリエチレングリコールを用いた変性を用いて、複合材料として示されるトリプロックコポリマーを特許している。前記したように、柔軟

とのグラフトおよび配合物の、児芽および種子または苗木の生長のための供給を保持する容器のような製品のための使用を暗示している。このような製品は包装用の適用のために適していない。

米国特許第3 2 9 7 0 3 3 号、第3 4 6 3 1 5 8 号、
第3 5 3 1 5 6 1 号、第3 6 3 6 9 5 6 号、第3 7 3
6 6 4 6 号、第3 7 3 9 7 7 3 号および第3 7 9 7 4
9 9 号明細書の全ては、繊維および結合材料に適した
著しく結晶性の延伸可塑なポリマーのラクチドポリマ
ーおよびコポリマーを開示している。この開示は高い
結晶性材料の使用を示しており、これは、それぞれ5
0 0 0 0 p s i および 1 0 0 0 0 0 0 p s i よりも大
きい引張強さおよびモジュラスを得るために、延伸と
およびアニールにより得ることができる。成形特性は造
形品の種類について言及しているが、延伸されていな
い押出物および成形物の物理的特性は言及されていな
い。たとえば、米国特許第3 6 3 6 9 5 6 号明細書は
、レーラクチド／D、レーラクチドの85／15、9
0／10、92.5／7.5または95／5の重量比
を有するコポリマーの製造を開示しており；延伸され
た配向した繊維が引用され；他の可塑剤、たとえばグ
リセリルトリニアセテートおよびジブチルフタレートは
強調であり；しかし、この開示において、著しい結晶
性および延伸した繊維の強度のために純粋なレーラク
チドモノマーを使用することが有利であり；最終的に

性はラクチドポリマーにおいて、不安定な揮発性溶剤または他のコモノマー材料である可塑剤によってのみ得られることが統一的な見解である。

レーラクチドおよびD、レーラクチドのコポリマーは先行技術から公知であるが、引用例は柔軟性が固有の物理的特性ではないことを示していない。レーラクチドとD、レーラクチドとのホモポリマー、同様に75/25、50/50、および25/75の重量比のL-/-D、レーラクチドコポリマーは、米国特許第2951828号明細書中に例示されている。このコポリマーは110~135°Cの軟化点を有する。しかしこれの物理的特性データは、剛性および柔軟性に関して記載されていない。レーラクチド/D、レーラクチドコポリマーの95/5、92.5/7.5、90/10および85/15の重量比は米国特許第3633695号および第3797499号明細書に引用されている。これらは延伸繊維のフィラメントの形で算出されており、500000psiを上回る引張強さ、約百万のモジュラス、および約20%の伸び率を有する。前記の米国特許第3633695号においてと同様の可塑剤は、柔軟性を付与するために用いられた。スノーホワイトの明らかに結晶性のポリマーは、90/10、レーラクチド/D、レーラクチドコポリマーについて出願公開第2118127号明細書に引用されている。このコポリマーについて物理的特性は記載され

特表平6-504799 (15)

ていない。この特許明細書は手術用糸の使用を開示している。

カナダ国特許第808731号明細書は、L-およびD-ラクチドのコポリマーを記載しており、これは第11属の二価の金属が構造の一部である。この90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマー(例2)およびL-ラクチドホモポリマーは、「フィルムおよび織維のために適している」と記載されている。この90/10コポリマーはスノーホワイトのコポリマーとして記載されており、L-ラクチドのホモポリマーは透明なフィルムに成形することができる。(ホモポリマーであるより結晶性のポリマーは、白色であるかまたはスノーホワイトの材料であるはずである)。この特許明細書には、「本発明による新規ポリラクチドがラクテートの形で触媒の金属成分を含有する事実が重要であると思われる」と開示されている。さらに、「このポリラクチドは、フィルムおよび織維の製造における使用が見出され、通常の熱可塑性樹脂を製造する方法により製造することができる」と記載されている。しかし、物理的特性データは、フィルムの強度および柔軟性に関して示されていない。

カナダ国特許第863673号明細書は、それぞれL-/D、L-ラクチドの97/3、95/5、92.5/7.5、90/10および85/15の割合でのL-ラクチドおよびD-ラクチドコポリマーの組

成物を開示している。これらは手術適用のための延伸フィラメントとして全て特徴決定されている。約100000Paの引張強さは高く、伸び率は約20%で、可塑剤は柔軟性を達成するために言及されている。15重量%より少ないD-ラクチド組成物が請求されている。

カナダ国特許第923245号明細書は、L-およびD-ラクチドのコポリマー(例15)が記載されている。90/10のコポリマーは、スノーホワイトのポリラクチドとして記載されている。この特許明細書の方法により製造されたポリラクチドは、通常の熱可塑性樹脂の製造方法により製造されたフィルムまたは織維の製造において使用されることが述べられている。

米国特許第4719246号明細書は、ポリ(S-ラクチド)およびポリ(R-ラクチド)と記載されているポリL-およびポリ(D-ラクチド)の単純化合物の使用が開示されている。この例は全て物理的混合物である。「インターロッキング」の特殊な特性は、ラセミ化合物構造(Stereochemistry of Carbon Compounds, E. L. Eliel, McGraw-Hill, 1962, 第45頁参照)から生じる。ラセミ化合物はインターロックした結晶体からなり、つまり、DおよびL型(またはRおよびS)はそれぞれ他のものに極性力により結合している。これは、DとD(またはLとL)との力が、D

とLとの力よりも弱いかまたは強いかに依存して、結晶体の融点の低下または上昇の原因となることができる。この効果を高めるために高分子のラセミ化合物の必要なことは、両方のDおよびLのホモポリマーまたは長鎖である。このような構造の著しい対称性または規則性は、それらが同じものかまたは類似であるために、著しく規則的な極性力により、相互に適合することができるか、またはインターロックすることができる。これはかなりの結晶性になる。ラセミ化合物の構造は、古典的な化学にさかのばる長い歴史を有している。

Okuzumi et al.の米国特許第4137921号明細書の例4は、L-ラクチドとD-ラクチドとの90/10のランダムコポリマーを開示しているが、本発明の利点は得られていない。Batchinsonの米国特許第4789726号明細書は、高分子量材料を形成させ、次いでこれを剥離した多分散性の低分子量性生物に分離することによる低分子量のポリエチル、特にポリラクチドの製造方法を開示しているが、工程においてモノマーを除去している。

米国特許第3736646号:第3773819号:第3887699号:第4273820号:第4471077号:および第4578384号明細書は、生分解性および生体適合性である特徴的に薬物を放出する材料としてのラクチドポリマーおよびコポリマーの使用を開示している。しかし、フィルム押出または成形のような通常の熱成形法からのこのポリマーの物理的特性は記載されていない。

付加的に開示する技術は次のようなものである:低分子量のポリD-ラクチドは、最近では高分子量のD-ラクチドに、カフェイン、サリチル酸またはキニリジンのような薬品と一緒に添加される。Bodmeier et al., International J. of Pharm. 51, pp. 1-8 (1989)参照。Chabot et al.は、医療適用のためのL-ラクチドとラセミD-ラクチドとの混合において、残留したモノマーおよび低級オリゴマーを除去し

特表平6-504799 (16)

ている。Polymer, Vol. 24, pp. 53-59, (1983) 参照。A.S. Chavla やおよび Chang は 4 つの異なる分子量の D, L-ラクチドポリマーを製造しているが、生体内分解研究のためにモノマーを除去している。Biomat., Med. Dev. Art. Org., 13(344), pp. 153-162, (1985-86) 参照。Kleine やおよび Kleine はいくつかの低残留モノマー、ポリ(乳酸)を、D, L-ラクチドから製造し、一方でラクチドレベルは重合の間に決定される。Macromolekulare Chemie, Vol. 30, pp. 23-38, (1959) 参照。Kohn et al. も低残留モノマー生成物を製造しており、一方でこのモノマー含量はその時間にわたり観察される。Journ. Appl. Polymer Science, Vol. 29, pp. 4265-4277, (1984) 参照。M. Vert et al. は、残留モノマーを排除した高分子量ポリラクチドを示している。Kakromol. Chem., Suppl. 5, pp. 30-41, (1981) 参照。M. Vert, Macromol. Chem., Macromol. Symp., 6, pp. 109-122, (1986) は、類似するポリ(L-ノ-D, L-ラクチド)ポリラクチドを示している。118 頁の第 6 表参照。欧洲特許第 311065 (1989) 号明細書では、ポリ D, L-ラクチドは、材料が分離するにつれて薬物を分配するためのインプレント材料として製造されており、この材料は薬品、低分子量ポリラクチドおよび他の添加剤を含有する。欧洲特許第 314245 (1989) 号明細書は、わずかな量の残留モノマーを有するポリラクチドを示している。

ラクチド) やおよびポリ(D-ラクチド)の相互に影響するセグメントを有する組成物を製造することが図示されている。米国特許第 4661530 号明細書は、ポリ(L-乳酸) やおよび/またはポリ(D, L-乳酸) やおよびセグメント化ポリエステルウレタンまたはポリエーテルウレタンの混合物を示している。生分解性材料が成形され、これは成形外科における生物組織および器官の合成の代用品に用いることができる。Bartow による PCT 出願の WO 87/00419 は、非吸収性ポリマーおよび生分解性ポリマーの配合物または混合物から構成される骨スペーサーを示しており、ポリ乳酸は生分解性ポリマーの有利なもの一つであるが、可塑剤はそれには示されていない。Gogolawski et al. の PCT 出願の WO 84/00303 は、手術用のフィラメントの製造のためのポリエステルとポリウレタンとの配合物を掲載している。Cohn et al. は、Journal of Biomed. Mater. Res., Vol. 22 p. 993, 1988 の生分解性 PEO/PLA ブロックコポリマーには、ポリ(エチレンオキシド) やおよびポリ(乳酸)の物理的混合物を示している。

乳酸またはラクチドポリマーは、ラクチドモノマーまたは乳酸、または乳酸のオリゴマー、または乳酸のオリゴマーの誘導体、またはラクチドのオリゴマーの誘導体を可塑剤として使用することにより柔軟性高い伸長性の組成物の原料となることができるという開示。

ており、このポリマーはメソ D, L-ラクチドまたは他のモノマーの重合により製造される。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 3820299 (1988) 号明細書は、メソ D, L-ラクチドとラクチドとの重合を示しているが、本発明の利点は得られていない。ドイツ連邦共和国特許出願公開第 3820299 (1988) 号明細書はメソ D, L-ラクチドとラクチドとの重合を示しているが、本発明の利点は得られていない。

特に重要なのは、米国特許第 4719246 号明細書は D-ラクチド、L-ラクチドのホモポリマー、ポリマーまたはこれらの混合物の配合物; D-ラクチドまたは L-ラクチドと少なくとも 1 つのラクチドではコモノマーとのコポリマーの配合物を示している。この配合物は、ポリ(L-ラクチド) やおよびポリ(D-ラクチド) の相互に影響するセグメントを有する組成物を製造することが図示されている。

米国特許第 3636956 号明細書は、糊液の組成を示しており、つまり物理的混合物を作るために既成物を配合しないかまたは溶融配合している。米国特許第 4719246 号明細書は、D-ラクチド、L-ラクチドのホモポリマー、これらの混合物のポリマーの配合物; L-ラクチドまたは D-ラクチドと少なくとも 1 つのラクチドでないコモノマーとのコポリマーの配合物を示している。この配合物は、ポリ(L-

は、先行技術においてどこにもない。先行技術の組成物は、明確に定義された包装用の必要条件に適していない。

本発明の要約

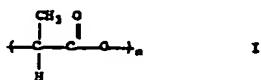
A. 柔軟性材料を提供する本発明の一部の一般的開示は、乳酸、ラクチドまたは乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマーの誘導体およびこれらの多様な混合物のような可塑剤を用いて均質に可塑化されている。乳酸(L-乳酸または D-乳酸)のホモポリマーまたはコポリマーまたはラクチド(L-ラクチド、D-ラクチド、メソ D, L-ラクチド、およびラセミ D, L-ラクチドのホモポリマーまたはコポリマー)から誘導されているポリ(乳酸)が、良好な柔軟性の熱可塑性プラスチックとして使用されることであり、このプラスチックは通常環境的に著しくゆっくりと分離することができるプラスチックの特性(たとえばポリエチレン等の特性)を模倣している。

本明細書で用いられる均質に分散するという用語は、材料が、ポリマーと均一にかつ均質に混合していることを意味する。両方の乳酸およびラクチドが同じ組り返し単位を達成することができるため、本明細書で用いられる一般的な用語のポリ(乳酸)とは、どのように(ラクチド、乳酸またはオリゴマーから)このポリマーを製造したかに因する限定なしに、および重合段

特表平6-504799 (17)

周または可塑化レベルへの言及なしに式 I の繰り返し位を有するポリマーを指している。

一般に、本発明の第 1 の意図は、柔軟な材料に対して、熱可塑性ポリマー組成物の代用物として使用できる。ポリ(乳酸)および次に示すグループから選択される可塑剤から構成され、その際、可塑剤はポリマー中に均質に分散している環境生分解性組成物を提供する。ポリ(乳酸)ポリマーは、式 I :



〔式中、n は繰り返し単位の数を表わし、n は少なくとも約 150 の整数を表わす〕で示される繰り返し単位を有する。有利に、延伸していない組成物は次の物理的特性を有する: 150 または 20000、引張強さ: 約 300 または 20000 psi、破断点伸び: 約 50 または 1000%、屈曲モジュラス: 約 20000 または 250000 psi。可塑剤の均質な分散は、透明度は組成物が発達している場合に様に一定の方法を用いて得ることができないが、実際に透明な組成物を得ることができる。

もう一つの意図において、延伸していない組成物が約 1200 または 4000 psi の引張強さを有し、約 100 または 800% の破断点伸びを有し、約 200

00 または約 75000 psi の屈曲モジュラスを有する場合に、組成物はポリエチレンの代用物であることができる。この組成物は、延伸していない組成物が約 4500 または約 10000 psi の引張強さ、約 100 または 600% の破断点伸び、約 165000 または 225000 の屈曲モジュラスおよび約 150 または 190 F の屈点を有する場合にポリプロピレンの代用物であることができる。

本発明のもう一つの意図は、次の工程:

- (a) ドーラクテド、レーラクテド、メソド、レーラクテド、ラセミド、レーラクテドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されたラクテドモノマーを、適当な触媒の存在で重合させ。
- (b) 完全な重合の前に反応を停止することができるよう重合を調節し。
- (c) 残留モノマーのレベルを監視し。
- (d) 完全な反応の前に、あらかじめ決められた量の未反応のモノマーをポリマーに回収して捨棄されるよう重合を停止させ、および
- (e) ポリマーおよび未反応モノマーを均質に可塑化された組成物を得るために処理することによる熱可塑性ポリマー組成物の代用物として使用することができる環境生分解性組成物を製造する方法を提供する。この重合反応は、約 40 重量% に到達するまでのモノマーレベルで停止するのが有利である。所望の場合に

は、付加的可塑剤を、処理工程の前、その間またはその後で組成物中に均質混合させることができ、その際、この可塑剤は後記されるような可塑剤のグループから選択される。残留モノマーおよび付加的可塑剤の合計は、柔軟な組成物に対して約 40 重量% を下回るのが有利であり、約 10 または 40 重量% の間にあるのが特に有利である。

もう一つの意図は、1 種以上のラクテドモノマーと触媒を混合し、加熱し、溶融させ; この溶液のモノマーを反応を停止せずに重合させてポリマーを形成させ; 後記されるような可塑剤を形成されたポリマーに均質混合させることによるポリ(乳酸)の可塑化されたポリマーの製造方法を含む。

もう一つの意図は、前記した可塑剤を所望の特性を得るために添加することができるポリ(乳酸)の製造する方法を含む。

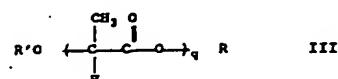
もう一つの意図は、所望の特性を、インフレートフィルムとしての可塑化したポリ(乳酸)の引き続く押出により達成するために、後記されるような可塑剤をポリ(乳酸)中に混入することによる生分解性のインフレートフィルムの製造方法を含む。

本発明に使用することができる可塑剤は、乳酸、ラクテド、乳酸のオリゴマー、ラクテドのオリゴマー、これらの混合物である。有効な乳酸のオリゴマーおよびラクテドのオリゴマーは、式 II :



〔式中、n は度数: 2 または 75 を表わす〕により定義される。有利な n は度数: 2 または 10 である。

本発明に使用することができる他の可塑剤は、式 I I :



〔式中、R は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、および R' は飽和されており、R および R' は双方とも H ではなく、q は度数: 2 または 75 である〕により定義されるグループおよびこれらの混合物から選択される乳酸のオリゴマーの混合体である。有利な q は度数: 2 または 10 である。

柔軟性のための、乳酸またはラクテドモノマー可塑剤は、ポリマーの約 10 または 40 重量% の量で存在し、一方、ラクテドのオリゴマーまたは乳酸のオリゴマー

特表平6-504799(18)

および乳酸のオリゴマーの構成体のような可塑剤は約10～約60重量%の量で存在することができる。この組成物は、非分解性ポリマー、たとえばポリエチレンの柔軟性、透明度および韧性のような所望の特性の多くを有する。さらに、可塑剤の存在は溶融工程を容易にし、変色を防げ、環境との接触で組成物の分解速度を高める。

均質に可塑化された生成物は、ポリマー中の均質な分散体として可塑剤が保持されるために適した方法で最終生成物に加工すべきである。均質な分散体を得るための処理は：

- (1) 均質な分散体として可塑剤が保持されるために適した速度で組成物を急冷する；
- (2) 溶融加工し、均質な分散体として可塑剤が保持されるために適した速度で組成物を急冷する；および
- (3) 均質な分散体として可塑剤が保持されるために適当な方法で組成物を加工して最終生成物にするところよりなる。

この組成物は可塑剤約2~約60重量%を含有することができる。ラクチドが選択される場合、この組成物は有利に、乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択される可塑剤約10~約40重量%を含有する。

として使用するために適した環境的に分離性のポリマー一組成物を提供する。この組成物はポリ(乳酸)からなり、繰り返し単位は L-または D-類似体であり、どちらかの類似体が優位であり、後記されるような可塑剤はその中に均質に分散しており、その際、延伸されていない組成物は少なくとも 50000 psi の引張強さ、少なくとも 200000 psi の接着モジュラスの物理的特性を有し、無色である。この組成物は約 70°C より上でも形状安定性であるように調節することができる。

本発明のもう一つの趣様は、式 I のコポリマーからなる結晶性ポリスチレンの代用物を提供し、その際、 n は約 4500 ~ 約 10000 の間の整数であり、繰り返し単位は $-$ または D- 種類体であり、どちらかの種類体が優位であり、後記されるような約 0.1 ~ 約 10 重量% の可塑剤をその中に均質に分散しており、その際、延伸されていない組成物は、少なくとも約 50000 ps₁ の引張強さ、少なくとも約 200000 ps₁ の複屈折モジュラス、約 70°C より上の形状安定性の物理的特性を有し、無色である。L- 種類体と、D- 種類体との割合は、有効に約 99/1 ~ 1/99 の間にあり、さらに、有利に、約 2.5/97.5 ~ 7.5/92.5 の間または約 92.5/7.5 ~ 97.5/2.5 の間にある。

本発明のもう一つの態様は、次の：

所望の場合に、この可塑剤は、ラクチド可塑剤の少なくとも一部がポリマーを製造するために使用するモノマーから立体化学的に異なるように、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるラクチドのグループから選択することができる。同様に、この可塑剤は、ポリマーの製造の間に製造されない式I Iで示されるラクチドのオリゴマー、または乳酸のオリゴマーからなることもできる。

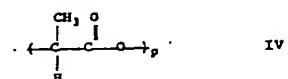
特に有利であるのは、配合された組成物を得るために、ボリ（乳酸）に、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤を油融配合し、乳酸、レーラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物から選択される第2の可塑剤を油融配合することにより可塑剤をボリ（乳酸）へ逐次均質混合することである。所望の場合に、式1-1-1により組成された第1の可塑剤を単独でまたは式1-1のオリゴマーと混合して使用することができる。この生成物は第1の可塑剤を第1の温度で配合し、第2の可塑剤を第1の温度よりも低い第2の温度で配合することもできる。

B. 一般に、結晶性ポリスチレンの代用物のための本発明の第1の態様は、結晶性ポリスチレンの代用物

(a) D-またはL-乳酸体のどちらかが優位である第1のポリ(乳酸)；

(b) ポリ(D-乳酸)またはポリ(L-乳酸)からなるグループから選択された第2のポリ(乳酸)、その既、第1のポリ(乳酸)と第2のポリ(乳酸)との割合は、約1/99～99/1である；および

(c) 約0.1重量%より多くの後記されるような可塑剤の物理的混合物からなる組成物を提供し、その既、可塑剤は、ポリ(乳酸)中に均質に分散しており、延伸していない組成物は、少なくとも50000psiの引張強さ、および少なくとも200000の接着モジュラスを有し、約70°Cで形状安定性であり、ほぼ黒色である。第1と第2のポリ乳酸の有効な割合は、約98/2～約75/25の間にあり、さらに有利には、約85/15～約95/5である。第1のポリ(乳酸)は、式1により定義されることができ、その既、ηは約450～約10000の間の延伸であり、第2のポリ(乳酸)は式1V：



により定義され、その際、 p は約 4500 ~ 約 10000 の間の整数であり、延伸していない組成物は少なくとも 50000 psi の引張強さ、少なくとも 20000

000 p.s.i の接触モジュラスの物理的特性を有し、無色である。この基材の成形物は、可塑剤がポリ(乳酸)中に均質に分散している製品を製造するために延伸またはアニールすることができ、この製品は 7500 p.s.i を越える引張強さ、350000 p.s.i を越える接触モジュラス、70°C より上の温度での熱寸法安定性の物理的特性を有する。この製品は二輪延伸されていてもよい。

本発明のもう一つの基材は、延伸された結晶性ポリスチレンフィルムまたはシートの代用物として用いるために適当な延伸およびアニールされた環境分解性のフィルムまたはシート製品を提供し、これは式 I のコポリマーのフィルムまたはシートから構成され、その厚、t は約 450 ~ 約 1000 の間にあり、織り返し単位はシーマまたは D- 線形体であり、どちらかの線形体が優位であり；この製品は後記される可塑剤の成形物がその中に均質に分散されており、延伸およびアニールされた製品は、7500 を越える引張強さ、350000 を越える接触モジュラスおよび約 70°C より上の温度で熱寸法安定性の物理的特性を有する。この製品は二輪延伸されていてもよい。この製品の他の基材は後記された他の可塑剤を含有することもできる。

もう一つの基材は、延伸された結晶性ポリスチレンフィルムまたはシートの代用物として使用するために適当な延伸およびアニールされた環境分解性フィルム

またはシート製品を提供し、これは約 0.09 ~ 約 0.9 重量% の式 I のポリ(乳酸)、その厚、t は約 450 ~ 約 1000 の間の整数であり、D- またはシーマの式 I V のポリ(乳酸)、その厚、t は約 450 ~ 約 1000 の間の整数であり、織り返し単位は D- またはシーマの線形体である；以下、ポリ(乳酸)中に均質に分散している後記される可塑剤からなり、この製品は 7500 p.s.i を越える引張強さ、350000 p.s.i を越える接触モジュラスの物理的特性を有し、および 70°C より上の温度で熱寸法安定性である。この製品は二輪延伸されていてもよい。

もう一つの基材は、式 I のコポリマーを含有する環境分解性ポリマーフォーム成形物を提供し、その厚、t は約 450 ~ 約 1000 の整数であり、織り返し単位はシーマまたは D- 線形体であり、どちらかの線形体が優位であり、後記される可塑剤はその中に均質に分散しており、その厚、t はこの成形物は 70°C より上の温度で熱寸法安定性である。

本発明のもう一つの基材は、結晶性ポリスチレンの代用物として適当な環境分解性ポリラクチド製品を提供し、これはポリ(乳酸)；ポリ(乳酸)中に均質に分散された後記された可塑剤を含有し、その厚、t は、約 50000 ~ 400000 の間の既平均分子量 M_n、少なくとも約 7500 p.s.i の引張強

さおよび少なくとも 350000 の接触モジュラス、70°C より上の形状安定性を有し、ほぼ製品に加工した後で透明で無色である。

本発明における組成物および方法のために配慮される可塑剤は、次の様なものである：

(a) 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソ D、L-ラクチド、ラセミ D、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、これらの混合物；乳酸のオリゴマーおよび式 I I により定義されるラクチドのオリゴマー；その厚、t は整数：250 ~ 750 である；および

(b) 式 I I I により定義される乳酸のオリゴマーの 1 種以上の群雫体、その厚、t は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルであり、R は飽和されており、R' は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルであり、R は飽和されており、R' は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルであり、R' は飽和されており、R および R' は両方とも H であることはなく、t は整数：250 ~ 750 である) により定義される乳酸のオリゴマーの 1 種以上の群雫体からなる群雫体から選択される第 1 の可塑剤；および乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソ D、L-ラクチド、ラセミ D、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなる群雫体から選択される第 2 の可塑剤として存在してもよい。

存在する可塑剤の量は、約 0.1 重量% より上でなければならない。この上限は、ここで規定されたように結晶性ポリスチレンに対する物理的特性を付与するような可塑剤の量により規定される。可塑剤の有効な量は、約 0.1 重量% ~ 10 重量% の間である。可塑剤はたとえば、(1) はば透明性を提供するための作用、(2) 加工の間の分解を防ぐ作用、(3)

加工の間の変色を防ぐ作用を行う量で添加することができる。この可塑剤は、均質な分散が得られるように配 に対する技術において公知の方法(たとえば複数配合)により添加することができる。

もう一つの様は環境分解性フィルムまたはシート状のポリマーの組成物の製造方法を提供し、これは、D-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されるモノマーの溶融配合物を共重合させ、その際、このモノマーはD-またはL-酸体のどちらかが優位であるようなD-およびL-酸体を提供するように選択され；組成物中でここで示された可塑剤の均質な分散をし終える前に、この重合反応を終了させ、その際、延伸していない組成物は少なくとも50000psiの引張強さ、および少なくとも200000psiの接着モジュラスを有し；およびポリマー中で均質な分散体として可塑剤が保持されるように組成物を処理し、それによりほどむしょくな組成物を延伸することよりなる。付加的可塑剤が所望の場合、重合反応を終了させた後に添加することができる。この組成物は後に記載するように透明にすることもできる。

この方法は、有利に、約1/99~99/1の間のL-酸体対D-酸体の割合が提供されるように、モノマーのタイプおよび量を選択する。さらに有利に、このモノマーは、約2.5/97.5~7.5/92.5または92.5/7.5~97.5/2.5の間のL-酸体対D-酸体の割合が得られるように選択される。さらに有利に、この方法は、D-ラクチドま

ら選択された1種以上のポリマー；および後記された1種以上の可塑剤の配合物からなる環境分解性組成物を提供する。

この配合物中に存在するポリ(乳酸)は、式I(その際、nは7.5~10000の整数である)により置き換えることができる。

本発明に使用される可塑剤は、D-乳酸、L-乳酸、ラセミD、L-乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物である。乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは、式II(その際、nは整数: 2≤n≤75)により定義される。有利に、nは整数: 2≤n≤10である。この限度は、それぞれ約5400より下、および約720より下の数平均分子量に相応する。

本発明に使用される他の可塑剤は、式III(その際、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルであり、Rは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルであり、R'は飽和されており、RおよびR'は、両方ともHではなく、qは整数: 2≤q≤75である)により定義される乳酸のオリゴマーの混合物である。有利に、qは整数2≤q≤10である。

たはL-ラクチド約8.5~9.5重量%、およびメソD、L-ラクチドまたはラセミD、L-ラクチド約5~15重量%からなる溶融配合物中に選択されたモノマーを使用する。

このポリマー組成物は、少なくとも7500psiおよび少なくとも350000psiの接着モジュラスを有するポリマーのフィルムまたはシートを提供するため、有利に、フィルムまたはシートに押出成形し、延伸および/またはアニールにより物理的に処理することができる。付加的処理は、ポリマー組成物の二軸延伸および熱処理からなる。

この処理は、成形の添加、配合によるD-ラクチドまたはL-ラクチドがモポリマーの添加およびポリマーの延伸よりなることができる。有色体は重合を不活性ガス中でかつ140°Cより低い反応温度で実施することにより排除することができる。所望の場合に、この処理工程は、組成物のガラス転移温度より上でのアニールを有しており、それにより高い加熱温度を得ることができる。

C. 第3の一般的な様は、ポリ(乳酸)の物理的混合物；ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの物理的混合物か

この可塑剤は、所望の特性を提供するような量で存在することができる。たとえばここに示されたおよび他の一般的な様で示された可塑剤の多様なタイプは、(a) 溶融配合組成物のより有効な相容性；(b) 配合及び加工工程での改善された加工特性；および(c) 水分によるポリマーの腐敗および分解性の調節および調節を提供する。柔軟性のために、可塑剤は高い量で存在するが、一方他の特性は低い量により高められる。この組成物は、純粋な非分解性ポリマーの所望の特性の多くを提供する。さらに、可塑剤の存在は、溶融加工を容易にし、変色を防ぎ、環境との接触で組成物の分解速度を高める。均質に可塑化した組成物は、特定の特性のために可塑剤がポリマー中の均質な分散体として保持されるような方法で最終生成物に加工すべきである。これらは、次のようなものである：(1) 均質な分散体として可塑剤が保持されることができるような速度で組成物を急冷する；(2) 溶融加工し、および均質な分散体として可塑剤が保持されるような速度で組成物を急冷する；および(3) 均質な分散体として可塑剤を保持する様な方法で組成物を加工して最終生成物にする。この可塑剤は、有利に、混合配合したポリマー中ではなくとも、ポリ乳酸中に少なくとも均質に分散する。

特に有利なのは、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから

選択された第1の可塑剤を溶融配合し；乳液、レーラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択される第2の可塑剤を溶融配合させることによる可塑剤のポリ（乳液）および他のポリマーへの逐次均質混合である。所定の場合に、式1-1-1により定義された第1の可塑剤を単独で、または式1-1のオリゴマーと混合して使用することができる。この方法は、第1の可塑剤を第1の温度で配合し、第2の可塑剤を第1の温度よりも低い第2の温度で配合することができる。

D. 第4の一般的な種類は、ポリ（乳液）と、配合された組成物の改善された衝撃強さを供給するような配合相容性のエラストマーとの物理的混合物の配合物からなる環境分解性組成物を提供する。このようなエラストマーはたとえばHytrel[®]：セグメントポリマーであり、これはポリ（ブレンチレフタレート）の硬質の結晶性セグメントとポリ（エーテルグリコール）の軟質の長鎖セグメントのブロックコポリマーである。この一つの例は、Hytrel[®] 4056 (DuPont) セグメントポリエステルとしての商標名により公知である。

前記のものに対して付加的に、1種以上の可塑剤を含有する配合物が開示されている。この配合物は、ここでさらに示したような前記の材料ならびにここでさ

らに示したほかのものと共に使用することができる。

この配合物中に存在するポリ（乳液）は、式1-1（その際、Rは7.5-10.000の既定である）により置き換えることができる。

本発明で使用できる可塑剤は、D-乳酸、L-乳酸、ラセミD、L-乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物である。乳酸のオリゴマーはおよびラクチドのオリゴマーは、式1-1（その際、Rは既定：2.5-7.5である）により定義される。この限界は、それぞれ約6400より下、および約720より下の既定分子量に相当する。

本発明で使用される他の可塑剤は、式1-1-1（RはH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセテルであり、Rは結合されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセテルであり、R'は結合されており、RおよびR'は双方ともHではなく、Rは既定：2.5-7.5である）により定義されるグループから選択される乳酸のオリゴマーの混合物およびこれらの混合物である。

この可塑剤は、所定の特性を提供するような量で存在することができる。たとえば、ここに示されたおよび他の一般的な種類において示された可塑剤の多様なタイプは：（a）溶融配合コポリマーのより有効

な相容性；（b）配合および加工工程の間の改善された加工特性；（c）水分によるポリマーの感受性および分解性の調節および調整を提供する。柔軟性のためにには可塑剤は高い量で存在するが、一方で他の特性は低い量により高められる。この組成物は、純粋な非分解性ポリマーの所定の特性の多くを提供する。さらに、可塑剤の存在は、溶融加工を容易にし、変色を防げ、環境との接触で組成物の分解速度を高める。均質に可塑化した組成物は、特定の特性のために可塑剤がポリ乳液および/またはそれと混合配合したポリマー中の均質な分散体として保持されるような方法で最終生成物に加工すべきである。この工程は、次のようなものである：（1）均質な分散体として可塑剤が保持されることができるような速度で組成物を急冷する；（2）溶融加工し、および均質な分散体として可塑剤が保持されるような速度で組成物を急冷する；および（3）均質な分散体として可塑剤を保持する様な方法で組成物を加工して最終生成物にする。

特に有利なのは、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤を溶融配合し；乳液、レーラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択される第2の可塑剤を溶融配合させることによる可塑剤のポリ（乳液）および他のポリマー

への逐次均質混合である。所定の場合に、式1-1-1により定義された第1の可塑剤を単独で、または式1-1のオリゴマーと混合して使用することができる。この方法は、第1の可塑剤を第1の温度で配合し、第2の可塑剤を第1の温度よりも低い第2の温度で配合することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%量（横軸X）と、PSIで測定した引張強さ（縦軸Y）との間の関係を示すグラフである。

第2図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%量（横軸X）と、1000PSIで測定した弾性モジュラス（縦軸Y）との間の関係を示すグラフである。

第3図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%量（横軸X）と、PSIで測定した引張強さ（縦軸Y）との間の関係を示すグラフであり、曲線Aは9.0/1.0コポリマーについてであり、曲線Bは9.2.5/7.5コポリマーについてである。

第4図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%量（横軸X）と、1000PSIで測定した弾性モジュラス（縦軸Y）との間の関係を示すグラフであり、曲線Aは9.0/1.0コポリマーについてであり、曲線Bは9.2.5/7.5コポリマーについてである。

第5図は、本発明の開示により製造された対照組成

特表平6-504799 (22)

物のDSCプロットを示すグラフである。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定した(縦軸Y)。曲線Aは材料の第1の走査を表わし、曲線Bは第2の走査を表わす。

第6図は、例80の組成物のDSCプロットを示すグラフである。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは材料の第1の走査を表わし、曲線Bは第2の走査を表わす。

第7図は、例81の組成物のDSCプロットを示すグラフである。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは材料の第1の走査を表わし、曲線Bは第2の走査を表わす。

第8図は、例5Bの酢アニール90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマーの示差走査熱量測定(DSC)プロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第9図は、70°Cで100分間保持した後での例5Bの材料のDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第10図は、165°Fで一晩中アニールした後での例5Bの材料のDSCプロットを表わす。温度はCで

Aはコポリマーの急冷していない配合物、曲線Bはコポリマーおよびホモポリマーの急冷した配合物である。

第16図は、90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマー対残留ラクチドモノマーのガラス転移温度のプロットを示す。横軸Xは重量%で測定したラクチドであり、縦軸YはCで測定したTgである。

第17図は、ポリスチレン5重量%を配合した90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマーのDSCプロットを示す。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは第1の加熱；曲線Bは第2の加熱である。

本発明および有利な実施態様の詳細な説明

A. 第1の一般的な態様

ここで開示された環境生分解性組成物は、環境に許容性でかつ適合性の物質にまで完全に分解することができる。この分解の中間生成物：乳酸およびラクチドまたは乳酸の組成オリゴマーは、広く分布した天然に生じる物質であり、広範囲な生物により容易に代謝される。この天端の最終分解生成物は、二酸化炭素と水である。少量の他の材料、充填剤または增量剤を含むするようなこの組成物の意図された両等のものは、材料の適当な選択により完全に環境分解性であることができる。本明細書中のこの組成物は、環境に許容性材

測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマーである。

第11図は、乳酸カルシウム5%を配合されている例5Bの材料のDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第12図は、Cでのポリスチレン(曲線A)および160°Cでの例8Bで製造されたラクチドコポリマー(曲線B)の1000の単位の溶融粘度(poise)(縦軸Y)対1000の単位の剪断速度特性(1/sec)(横軸X)の比較である。

第13図は、例8BのコポリマーのDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

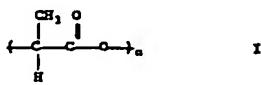
第14図は、例8Bのコポリマーに添加されたL-ラクチドホモポリマーについてのDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第15図は、例8のコポリマーおよびL-ラクチドのホモポリマーの例23Bの配合されたコポリマーについてのDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X)；熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線

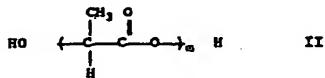
料を提供する、それというのもその物理的劣化および分解は、それに置き換えられる通常の非分解性プラスチックよりも急速におよび完全であるためである。さらに、組成物の全てまたは大部分がポリ(乳酸)および/または乳酸が誘導されるラクチドまたはオリゴマーであるため、残留物は残らないかまたは少量のより緩慢に分解する残留物だけが残留する。この残留物は、塊状生成物より大きな表面積および予想より速い分解速度を有する。

本発明の一般的な適用は、本発明の第1のおよび一般的な態様である。D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチドのホモポリマーならびにD-ラクチド、L-ラクチド；D-ラクチド、D、L-ラクチド；L-ラクチド、D、L-ラクチド；およびD-ラクチドのコポリマーは全て、ラクチドモノマー、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、オリゴマーのラクチドの誘導体およびこれらの混合物により可塑化し、ポリマー中に均質に分散している場合、本発明において有効な材料を生じさせる。可塑剤は、重合が完了する前に反応を停止させることにより製造することができる。ラクチドモノマー(D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、またはこれらの混合物)、乳酸、ラクチドのオリゴマー、または乳酸のオリゴマーまたは全てのL-、D-8およびD、L-配置を含めたその誘導体

およびそれらの混合物から構成される場合により付加的可塑剤は、成形されたポリマーに添加することができる。本発明の意図は一般に多様なポリラクチドに対して適用することができる一方で、有利なポリマーは、式 I :



【式中、 α は重合度(繰り返し単位の数)を表わす】で定義され、ポリマーの製造のために使用されるモノマーの均質な重合から得られる可塑剤により可塑化される。可塑剤はポリマーと均質に組合されればそれだけその特性は良好になる。実験に著しく均質な組合は、さらに後記する本発明の特徴を得るために必要である。所望の場合に、付加的モノマーまたはオリゴマーの可塑剤は、組合の後に組成物中に残留する残留モノマーまたはオリゴマーに添加することができる。可塑剤に対して有効な全ての L-、D-、D、L-配置およびこれらの混合物、両方のランダムおよびブロック配置を包含する有利な乳液のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは、式 II :



のに必要な温度、圧力および剪断速度を低下させる。
(c) この可塑剤は、ポリ(乳液)の押出成形の間の発熱および必然的な変色および分子量の減少を防げる。

(d) この可塑剤は、ポリマー単独では見られなかった衝撃強さを組成物に付与する。

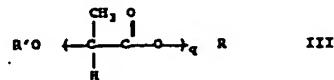
さらに、この可塑剤は、ポリラクチドと他の分離性および非分離性ポリマーとの接觸配合のための相溶剤として作用させることができる。これは、2つの異なるポリマーの溶融混合をより均質に結び付け、かつ混含し、可塑剤の存在で十分に分散した配合物にすることができる。この可塑剤は溶融配合においても挙動を改善することができる。

自己の下付文字の α 、 α および q は、ポリマーまたはオリゴマーのマー(繰り返し単位)の平均数を表わす。本明細書で使用した改平均分子量 M_α は、個々のマーの分子量に α 、 m または q を掛けることによりマーについて記載し、ポリ(乳液)に対してこの数は 72 である。ポリマー中に存在するマーの数は、重合度と呼ばれる。この用語をさらに説明している次の文献を一覧: *Polymer Chemistry an Introduction*, 2nd Edition, R. Seymour et al., Marcel Dekker, Inc., 1988 および *Introduction to Polymer Chemistry*, R. Seymour, McGraw-Hill, New York, 1971.

ポリマー中の L-ラクチド、D-ラクチドおよび D,

【式中、 α は重合度: 2 5 9 5 7 5 である】で定義される。有利な α は重合度: 2 5 9 5 1 0 である。

可塑剤に対して有効な全ての L-、D-、D、L-配置およびそれらの混合物、両方のランダムおよびブロック配置を包含する乳液のオリゴマーおよびその他の主体は、式 III :



【式中、R は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R は飽和されており、R' は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R' は飽和されており、R および R' は双方とも H であることはなく、 q は重合度: 2 5 9 5 7 5 を表わす: およびその混合物】で定義される。有利な q は重合度: 2 5 9 5 1 0 である。

ポリマー組成物に添加される可塑剤は、次のような機能を有する:

(a) これはポリマーだけの組成物においては見られなかった柔軟性および軟質性をポリマー組成物へ説明する可塑剤として作用する。

(b) ポリ(乳液)へのこの可塑剤の添加は、ポリマーの溶融粘度を減少させ、組成物から溶融させるた

L-ラクチドの割合は柔軟な熱可塑性プラスチックを得るために重要ではない: しかし、D、L-ラクチドの組合は、さらに後記するように特定の性質を変えることができる。L-ラクチド、D-ラクチドおよび D、L-ラクチドの組合は、ホモポリマーまたはコポリマーを形成するために広い重量比にわたり変えることができる。本発明により使用されるこのラクチドモノマーは市販されており、使って、モノマー反応体自体またはそれを製造する方法は本発明の部分を構成しない。

D-ラクチドは、D-乳液のグラクトンまたは環状二量体である。どうように、L-ラクチドは L-乳液の環状二量体である。メソ D、L-ラクチドは D-および L-乳液の環状二量体である。ラセミ D、L-ラクチドは D-ラクチドと L-ラクチドとの混合物からなる。本明細書において単独で使用した場合、「D、L-ラクチド」の用語は、メソ D、L-ラクチドまたはラセミ D、L-ラクチドを含めたものとする。

ラクチドを製造するための文献に報告された方法の一つは、高真空下で乳液を脱水することである。この生成物は高温で低圧で蒸留される。ラクチドおよびその製造は、R. B. Carothers, G. L. Dorough やおよび W. J. Johnson (J. Am. Chem. Soc. 54, 761-762 [1932]); J. Gay Lussac やおよび J. Pelouse (Ann. 7, 43 [1833]); C. A. Bischoff やおよび P. Walden (Chem. Ber. 26, 263 [1903]; Ann. 279, 171 [1904]); B

特表平6-504799 (24)

上記 Heinrich Byk (Ger. Pat. 267,826 [1912]); thorough Chem. Abstr. 8, 554, 2034 [1914]) に記載されている。

光学活性酸は、細菌の種類の *Lactobacillus*、たとえば *Lactobacillus delbrueckii*, *L. salivarius*, *L. casei* 等の多數の菌株を用いたはほとんど無毒の炭水化合物生成物、副生成物および副産物の直接発酵により製造することもできる。光学活性酸は、亞鉛アンモニウム塩またはアルカリヨードとの塩、たとえばモルフィンを介してラセミ混合物の分離により得ることもできる。L-ラクチドは 144 の分子量を有する白色粉末である。純粋でない市販の生成物を本発明により使用する場合、これは無水メチルイソブチルケトンから再結晶により生成するのが有利である。L-ラクチドのスノーホワイトの結晶は 96 ~ 98°C で溶融する。本明細書で使用されているように、記号 C は摄氏度の度合を示し、記号 C' で置き換えられ、同様に、記号 F は華氏度の度合を示し、記号 F' で置き換えられる。

D, L-ラクチドの製造において使用される D, L-乳酸は市販されている。D, L-乳酸は、ラクトニトリルの加水分解によりまたは、細菌の種類の *Lactobacillus* の菌株を用いたはほとんど無毒の炭水化合物生成物、副生成物および副産物の直接発酵により合成的に製造することができる。D, L-ラクチドは 144 の分子量を有する白色粉末である。本発明により純粋で

ない市販の生成物を使用する場合、無水メチルイソブチルケトンから再結晶させることにより生成するのが有利である。90 ~ 130°C で溶融する斜状の半晶形物からなるこのよう市販の生成物は、メチルイソブチルケトンから再結晶させ、木炭を用いて脱色した。このような再結晶を 3 回行った後、生成物は真空放出下で真空中でドライヤー乾燥した。こうして得られたスノーホワイトの結晶は 115 ~ 128°C で溶融する D, L-ラクチド混合物からなる。

本発明により組成物の製造において、これは液相中で冷却し排気した容器内で 18 個までの炭素原子を有するカルボン酸のスズエステルの存在で行うのが有利である。しかし、この組成物は、大気圧で不活性ガスたとえば窒素により覆われた重合系を用いて製造することもできる。重合を酸素または空気の存在で行う場合、いくらかの変色が、分子量および引張強さにおいて生じる減少と共に生じる。この工程は、残留モノマーが粘性ポリマー溶液中に捕捉されるために重合がこの後の段階で緩慢であるような温度で行うことができる。この目的にとって有利な温度は、一般に純粋な L-ラクチドの融点と純粋な D, L-ラクチドの融点との間、または 97 ~ 127°C の間にある。本発明の範囲を限定するものではないが、約 129°C より下で次のようなことが起こると信じられている：

1. 反応物の L- および D, L- ラクチドモノマーのラクチドモノマー混合物は、共晶混合物を形成するため溶融され、これは誘導性の液体つまり 1 層、2 層または 3 層のモノマーの均質な溶液に溶融する。
2. この液体溶融物を触媒により重合させ、均質な粘性の溶液を形成させ、生じた未反応モノマーは、別の不均一相としてではなく、溶液としてポリマーと混合されて捕捉される。長くないモノマーは、この反応が制御された極端な分散体であるために反応することができ、およびポリマーの活性末端基の低い濃度と有

効に接触することができない。

3. この重合は終了するかまたはかなり緩慢にされ、その結果、室温でモノマーおよびポリマーの配合物が固溶体であり、これは可塑性、透明性および柔軟性を配合物に付与する。

4. 触媒は失活され、次の溶融加工は重合を再開しない。

5. この可塑化された組成物は、残留するモノマーが極めて高い沸点、たとえばラクチドは 80 ~ 90°C で 142°C の沸点を有するでありその固有互変異性体、ポリラクチドとしっかりと結合しているため完全に安定性である。

もう一つは、この方法は L-ラクチドと 200°C の間の温度で行うことができ、乳酸およびラクチドは、引き続き、次の加工工程としてポリマー中に溶融または溶剤配合される。約 200°C の温度はコポリマーが分解する傾向のため望ましくない。95 ~ 200°C の範囲内の温度の増加は、一般に重合の速度を増大させる。良好な結果は、L-ラクチドおよび D, L-ラクチドの混合物の約 110 ~ 160°C の温度での加熱により得られる。

本発明により使用されるこの触媒は、18 個までの炭素原子を有するカルボン酸のスズ塩およびエステルである。このような酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオ酸、乳酸、吉草酸、カプロン酸、カブリル酸、ペラ

ルゴン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸および安息香酸である。良好な結果は酢酸スズ(11)およびカブリル酸スズ(11)で得られる。

この触媒は通常の触媒として用いられる。一般に、レーラクチド由よりD、レーラクチドの重量に対して約0.001～約2重量%の範囲内の触媒濃度が適当である。約0.01～約1.0重量%の範囲内の触媒濃度が有利である。良好な結果は、触媒濃度が約0.02～約0.5重量%の範囲内にある場合に得られる。特別な場合において触媒の正確な量は、広範囲で、使用する触媒および時間および温度を含めた作業実験に依存する。正確な条件は、当業者により容易に決定することができる。

重合工程反応時間自体は、反応温度、個々の触媒、触媒の量および液体付形剤が使用されるかどうかの他の反応実験により支配される。この反応時間は、数分から数時間、または数日まで変えることができ、使用する条件の個々の装置に依存する。モノマーの混合物の加熱は、重合の所望のレベルが検出されるまで続ける。この重合のレベルは接着モノマーについての分析により決定することができる。前記したように、この反応温度は、モノマーの組み込みを増大させ、重合反応器から直接生じる可塑化された組成物を提供するために選択することができる。この反応は、この組

成物がモノマーのポリマーへの変換を達成するような、つまり所望の可塑化が達成されるような時間で保持することができる。本発明の利点において、約2～30%のラクチドは、達成すべき可塑化の度合に依存して未反応に留まる。

一般に、不純物の存在は触媒の失活および/または反応時間の増大の傾向があるため、重合は活性水素を含めた不純物の不在で行うのが有利である。重合を実際に無水条件下で行うのも有利である。

本発明のコポリマーは、塊状重合、懸滴重合または溶液重合により製造することができる。この重合は、不活性の通常液体の有機付形剤、たとえば芳香族化水素、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等；酸素化有機化合物、たとえばアニソール、エチレングリコールのジメチルおよびグエチルエステル；開環、環式およびアルキル置換環式饱和炭化水素を含めた通常液体の饱和炭化水素、たとえばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン、デカシヒドロナフタレン等の存在で行うことができる。

この重合方法は、分回、半連續的、または連續的方法で行うことができる。調製において、ラクチドモノマー反応体および重合を行うための触媒は、公知の重合技術に従っていかなる順序でも混合することができる。このように、触媒はモノマー反応体のどちらかに

添加することができる。この後、触媒含有モノマーはもう一方のモノマーと混合することができる。もう一つの方法では、モノマー反応体をもう一方の反応体と混合することができる。次いで、触媒をこの反応体混合物に添加することができる。所望の場合に、触媒は、不活性の通常液体の有機付形剤中に溶解または懸滴させることができる。所望の場合に、モノマー反応体は不活性有機付形剤中の溶液としてまたは懸滴液として触媒、触媒溶液または触媒懸滴液に添加することもできる。さらに、触媒およびモノマー反応体は反応釜に同時に添加することもできる。反応釜は通常の熱交換器および/または混合装置を備えていることができる。この反応釜は、ポリマーの製造技術において使用される通常の装置を有している。適当な釜はステンレス鋼釜である。

環境分解性組成物は、本発明に従って、レーラクチド、D-ラクチド、メソD、レーラクチド組合に依存して製造され、通常の加工方法により製造されるフィルム、織物、成形体および複層体のような製品に使用される。このような製品は、非医療的使用、つまり人体以外での使用が考慮され、これは通常の環境分解性プラスチックに置き換えることができる。

たとえば、フィラメントはコポリマーを紡糸ロッドを通して溶融押出により成形される。フィルムは、生分解性組成物の溶液を流圧させ、次いで溶剤を除去し、

加熱プレートを備えた油圧プレス装置中で固形の生分解性組成物をプレス成形するか、またはインフレートフィルム技術を包含するダイを介して押し出すことにより成形される。

溶融配合、徐冷、および急冷を包含する多様な技術は調製された製品において、つまり本発明のポリマーおよびコポリマーからの成形品において行うことができる。

本明細書中で使用するような急冷とは、ポリマーの著しい結晶化を防ぐために温度を急速に低下させることを指す。ポリマーの結晶化は、完全に行われるまで数分～数時間が必要な複雑な工程である。所望の場合に、しばらくの間にこの分子をそれ自身著しい結晶格子へと並列させることができるために、温度はガラス転移温度、 T_g より上で保持される。これをアニールという。非晶質溶融物から急冷した場合、このポリマーは必要とされる時間を有しておらず、著しく非晶質のままである。急冷のための必要な時間はサンプルの厚さ、その分子量、溶融粘度、組成およびその T_g に依存し、ガラス状の状態として固まる。溶融粘度および T_g は可塑化および有利に急冷により低下される。用フィルムは、高い表面積対容積比のために明らかに著しく急速に冷え、一方で、成形品はより厚さが大きくおよび成型の前に熱い型中で過ごす時間が長いためによりゆっくりと冷える。たとえばポリ(レーラクチ

ド)の規則的構造のものは、コポリマーのようなランダム構造のものよりもより急速に並列し、より急速に結晶化する。

ポリラクチドに而して、融点は、レーラクチド含量
およびさらに構造の規則性に依存して、約150~1
90°Cである。多様なIおよびD,Lのホモポリマー
およびコポリマーを含めた全てのポリラクチドのT_g
は60°Cである。このT_gは、残留ラクチドがポリマ
ーと共に均質に分散している場合に低下する。非晶質
状態への遷移は、ポリマーまたはコポリマーが非晶質
溶融物の形でその溶融状態からそのT_gより下の温度
に急速に冷却される。球晶結晶度を発展させることができ
る、この結晶がサブミクロンからミクロンサイズ
の範囲である。後者は容易に分散し、ポリマー・サンプ
ルは不透明になる。この結晶形は加熱歪みに対する安
定性を改善する。この球晶結晶度は、球晶が非晶質
区域により分けられているため、しばしば短範囲規則
性-長範囲不規則性 (short range order-long range
disorder) と呼ばれる。しかし、この微結晶は、長
範囲網として作用し、T_gより上のしかしその融点
より下での寸法安定性を保持する。もう一つの加熱歪
みに対する安定性は、非晶質ポリマーをそのT_gより
上の温度であるがその融点よりも下で延伸させること
により得ることができる。ポリマー分子は、長範囲延
伸を与えるために延伸され、次いで延伸を完全にする

強度、温度安定性などを含めた成形体の特性を変成する機能を有する。公知の充填剤材料は、アルミニウム粉末、粉末炭酸カルシウム、シリカ、カオリナイト(クレー)、計算マグネシウムなどである。特に有利であるのはデンブンであり、これはこの組成物とよく配合され、全体で環境生分解性の配合物が得られる。他の特性の変成は、この組成物を、ラクチド、グリコシドおよびカプロラクトンの他のポリマーおよびゴボリマーと溶融配合することにより作用させることができる。

本発明により調製される組成物は、公知の方法に従って、強化樹脂品の製造において使用することができ、一般的に、樹脂品は、繊維状のマットから製造されるか、またはマトリックスを形成する材料の多数のシートを合せることにより製造され、このマトリックスは繊維状材料を通して溶融した許可物質または組成物を浸しだみ、ポリマーを形成させるために成形または油圧プレス成形の間に硬化させることにより結合された構造に固められる。マトリックスの形成において使用される繊維は、天然および合成繊維、たとえば、木材、綿、リネン、大麻等およびガラス、ナイロン、酢酸セルロース等である。

第1の一般的な電極の組成物およびその製造は、次の固定された実施例によりさらに説明される。

ためにヒートセットする、つまりしばらくアニールを行ふ。非晶質ポリマーはそれにより結晶化し、異なる規則になる、これは長周期規則性-短周期不規則性と呼ばれる。透明性および加熱強み安定性は有利になる

詳細な説明は、たとえば"Structural Polymer Properties" Robert J. Samuels, Wiley Publications, N.Y. 1974の文献を参照することができる。

本発明の組成物の予想される当量は少量の他の材料を含有するようなものである。本発明に従って製造されたこのコポリマーは、所望の場合に、葉挿刑、他の可塑刑、着色刑、充填刑等、または少量の他のラクトンモノマー、たとえばグリコリドまたはカブロラクトンの追加により変性することができる。

東洋は、組成物にフリーラジカル開始剤、たとえば過酸化クメンを配合し、高めた温度で成形させることにより作用させることができる。これは熱一および溶剤耐性を改良することができる。硬化化は、このコポリマーに多官能性化合物、たとえば多価アルコールを配合し、成形するかまたは熱および真空中で熱成形することにより作用させることができる。ポリマーを硬化させる作用のためのグラフト挿出反応は、コポリマーの重合および過酸化剤の明らかな方法である。

成形体の製造において、充填剤は、硬化する前に組成物中に均質混和することができる。充填剤は、硬さ、

1

80/20, ラクチド/ラセミD, ラクチ

レラクチド 160 g およびラセミ D, L-ラクチド 40 g (両方とも高純度, Purac, Inc., 3 重重結晶させた) を、500 ml の丸底フラスコに投入し、乾燥窒素を一晩中注いだ。オクタン酸第 1 級 10 ml を、無水トルエン 60 ml に溶かし、この溶液 10 ml を、この触媒溶液の乾燥度を共沸蒸留により作用させたために、ディーンスタークトラップ (Dean-Stark trap) に蒸留させた。乾燥トルエン 50 ml 中のオクタン酸第 1 級 10 ml から 0.20 ml を注入器に取り、反応フラスコ中のラクチドに注入した。窒素浄化は、バブラーに連続する 1 本の管を介してゴム隔壁と通風孔を通して反応フラスコに入る注入器針頭を介して連続的に行なわれる。この窒素流は 1 秒あたり 1 ～ 3 個の気泡で維持される。このフラスコは、123 ～ 127 °C に維持された油浴中で加熱される。加熱の最初の部分により、ラクチドは溶融し、旋回によりゆっくりと混合した。その後、生成物はほとんど粘性になった。20 時間加熱した後、フラスコおよび無色透明の生成物を、加熱浴から取りだし、フラスコを割り、生成物からガラスを除去するために液体窒素で衝撃させた。このコポリマーを加熱した油圧プレス機器中で成形した。5 ～ 10 ml の厚さのフィル

特表平6-504799 (27)

第1表 ラクチドにより可塑化されたL-ラクチドおよびD,L-ラクチドのコポリマー(a)の特性

例	1	2	3
フィルム厚、 m^1	8	8	10
引張強さ、 1000psi , ASTM D638	3.0	1.7	7.0
伸び率(%)	280	806	3.5
100%モジュラス、 1000psi	0.75	—	—
200%モジュラス、 1000psi	1.20	—	—
屈筋モジュラス、 1000psi	36.6	—	289
アイソツト断面強さ、 lb/in^2	0.63	—	0.4
Ma, 1000°C	540	281	341
Ma, 1000°C	270	118	97.5
無溶ラクチド(d)、(%)	19.5	27.8	2.7

(a) L-ラクチド, L-2ラクチドの重量比, 80/20

(b) 1/8インチノット付サンプル

(c) 150°Cでの熱重量分析による150°Cでの重量損失

例 2

3リットルの丸底フラスコ中で、L-ラクチド1.84kg, ラセミD, L-ラクチド0.46kgおよびオクタン酸第1スズ2.3mlを、例1と同様に投入した。この混合物を3時間アルゴンで浄化し、次いで125°Cの油浴中で一定の温度で加熱した。この混合物を旋回によりゆっくりと混合し、粘度が数時間後に実質に増大する均質で透明で無色の液体を形成された。64時間後に、このフラスコを加熱浴から取りだし、冷却し、ガラスを透明な透明な固体の生成物から離去した。このゴム状の生成物をスライスに切り、1/8インチ以下に研ぎ、ドライアイスと一緒にグラ

インダー中ですばらわせる。この粉砕物を空気循環炉中で、100°Fで数時間乾燥させ、次いで周囲温度で一晩中真空乾燥させた。圧縮成形したフィルムを例1に記載したように準備し、このフィルムを、その引張強さおよび熱重量分析による重量損失について第1表に示したように試験した。

例 3

250mlの丸底フラスコ中に、L-ラクチド、7.9, 9.8g, ラセミD, L-ラクチド20.04gおよびオクタン酸第1スズ溶液0.20mlを、例1と同様に投入した。このフラスコを入り口および出口を通して窒素で洗浄し、125°Cの油浴で加熱した。この混合物を溶融させて無色の液体にし、フラスコを旋回によってゆっくりと混合した。2時間後に油浴温度を147°Cに上昇させ、14時間の総加熱時間の後に温度を131°Cに低下させた。総加熱時間は18時間であった。この生成物は透明で無色でかつガラス状であった。これは前記の例と同様に測定され、この結果は第1表に記載した。

例1～3は、生じた生成物により生じるコポリマーの特性に因して反応温度の作用を示した。

例 4

例1～3のコポリマーのフィルムを数週間水に浸し

た。3週間後に、例1のコポリマーは崩壊し、一方例3のものは約2週間透明のままであった：3週間後に例3のフィルムは著しく崩壊し、例1のフィルムは白色で不透明であった。例1のフィルムと接触させた水は酸性の味がし、一方例3のものは無味であった。

第1表のデータの調査は、例1のコポリマーが、ポリエチレンに対する環境生分解性の代用品であることを示した。当業者は、このコポリマーの物理的特性が、多様な包装用の用途について有効な価値の組み合わせであることを認める。この引張強さおよび初期接觸モジュラスは、有利に、たとえばプラスチックゴミ袋、一般的なフィルムラップ、プラスチック買い物袋、サンドイッチラップ、6種パックヨークなどのポリエチレン組成物と比較される。応力緩和率の形は、両方のコポリマーおよびゴミ袋組成物に通常使用される線状の低密度ポリエチレン組成物に対してはほとんど同じであった。特性の比較は第2表に示した。

特表平6-504799 (28)

物性	LDPE-NA (a)	LLDPE (b)	ラクチドコポリマー (c)
引張強さ, 1000psi	2.18	2.9	3.3
ASTM, 振幅C			
伸び率, %	261	500	280
屈折モジュラス, 1000psi	54.9	51.0	36.6
100%モジュラス, 1000psi	1.77	—	0.74
200%モジュラス	1.82	—	1.20
HDPE (d), 264psi, F	95	99	122

(a) 線状低密度ポリエチレン、この実験で5~10mili, 2-in. /min.

(b) 線状低密度ポリエチレン、コンピューターファイルからのデータ

(c) L-ラクチド/ラセミD, L-ラクチド、例1

(d) 加熱強度

このラクチド重合は、弱弱可能な様式で不完全なモノマーからポリマーへの変換で停止することができる。これは例1および例2に例示されている。このラクチドモノマーはラクチドのポリマーと緊密に結合している。その他の、この配合物はラクチドと予備成形される。その他の、この配合物はラクチドと予備成形される。この場合、添加されるラクチドは立体化学的に面して同じまたは異なるもの、たとえばポリマーを作るために使用されるL-、D-またはD-、L-ラクチドであつてもよい。

この配合は、線リロールまたは二輪スクリュー配合機のような通常の加工装置で、溶融したポリマーをラクチドモノマーと配合することにより行なうことができる。通常、剛性、ガラス状のラクチドポリマーは、ラクチドにより可塑化され、透明性、無色性および柔軟性ではなく、重量測定分析においてラクチドを除去するのに一般的に170~200℃で20~60分するのに

のオリゴマー誘導体、オリゴマーの乳液およびラクチドは、柔軟なフィルムを製造するために使用することができます。それによりオリゴマーまたはその誘導体は、最初に添加され、このラクチドは後で低い温度で溶融物中に混合することができる。オリゴマーの最初の添加により、この溶融粘度は著しく明らかに減少し、温度を低下させることができ、次いで、ラクチドは低い温度で著しい揮発なしに混合することができる。これは例16A例示されている。

例16A

90/10、L/D、L-ラクチドコポリマーを前記したような方法により調製し、ゲル浸透クロマトグラフィーにより分析し、480000の重量平均分子量を有しており、208000の数平均分子量を有しており、バンド状に巻き付けた。つまり、溶融させ、350°Fに予熱した開放型の2本ロールミルで混合した。このコポリマーは、350°Fより下で溶融せず、かつミルに十分にバンド状に巻き付かない。この溶融したコポリマー2.5グラムに、2.34の重合度のオリゴマーの乳液10グラムを添加した。全てのオリゴマーの乳液を混合した後、温度を300°Fに下げ、この混合は著しく良好であった。300°Fのロール温度で、L-ラクチド10グラムをゆっくりと添加し、混合した。この混合物をロールから取り、300°Fのブ

開の加熱および真空洗浄が必要である。ラクチドはフィルム中で光学顕微鏡で見ることができない。このラクチド領域はサブミクロン単位である。このポリ(乳酸)の柔軟性は、使い捨ての包装フィルムのポリオレフィンの環境生分解性の代替物としてのその使用を示している。

例5-16

一連の実験は、L-およびラセミD、L-ラクチドのコポリマーを準備し、ラクチドの量を変化させて溶融配合させることで実施され、この配合物の物理的特性は、ラクチド配合物の構成として評価された。モノマーのラクチド含量はあらかじめ開発された等温熱容量分析により測定された。このラクチド含量は、配合およびフィルムへの成形の前後で測定された。

これは開放ロール、2本ロール、密闭が、著しく高い分子量のラクチドコポリマーのために必要な温度で、乳液を揮発させる傾向があることを示した。この損失はマスター-バッチによりまたは低分子量のラクチドコポリマー(およびその低い付随する混合温度)を用いることにより最小にすることことができた。よりよい混合および配合方法は、通常の二輪スクリュー押出機であり、これは揮発損失を最小にする。この結果は第3表に記載した。

もう一つは、オリゴマーの乳液の混合物または乳液

レス加工機で薄いフィルムにプレス加工した。5~10miliの厚さのフィルムは無色、透明および著しく柔軟であった。ラクチドなしでは生じるフィルムは剛性である。第1のオリゴマーの乳液の添加なしでは、ラクチドは、揮発の損失なしでミルに添加することができない。

ポリラクチドおよびラクチド可塑剤の配合物は、完全に柔軟で、ラクチド含量の増大と共に増大する。これは無色で透明である。ラクチドの著しく弱い(快い)香りが検出され、ラクチドの味の確認は著しくなかつた。第3表の可塑化されたフィルムサンプルは、引き裂き強く、容易な折り曲げ性であり、破壊または引き裂きなしでパンクさせることができる。これは、冷却器(5°C、40°F)中に存在した場合に著しく柔軟であるが、柔軟性は弱り、破壊せずに折り曲げることができる。このフィルムは手の中で著しく柔軟であり、37°Cより下のガラス転移温度を示す。ラクチド含量が20%より低い場合、このフィルムはポリオレフィンフィルムの典型的ながさがさした感触を有する。ラクチド含量が多い場合、フィルムは硬があり、可塑化されたポリ(塩化ビニル)(PVC)の温かい感触を有する。実際には、本発明の組成物は、多くの適用において、可塑化されたPVCの代用品である。

第3表に示されたように、弾性モジュラス(初期接觸モジュラス)は比較的高く、線状の低密度ポリエチ

レン (LDPE) と同等である。これは位置的形状安定性を示す。低いモジュラスおよび引張強さは、低密度ポリエチレン (LDPE) と同等である。ラクチド含量の増加としての物理的特性は、第1図および第2図に示したようにプロットされた。第3表の報告はラクチド含量が約17~20%で、引張特性は、ごみ箱および買い物袋に使用するポリエチレンと同等である。

低いラクチド含量では、この配合物はポリプロピレンと同等である。いくつかのデータは第3表で比較することができる。第4表は比較試験で用いた通常のプラスチックを定義する。

第3章 無限にしたPLA(1)の強度比較

中華人民共和国に於けるエリオット・ペトロセン(エリオット・ペトロセン)のD,L-アラチドン酸は
株式会社エリオット・ペトロセン(株式会社エリオット・ペトロセン)のD,L-アラチドン酸は
Exxon(エクソン)は出資会社エリオット・ペトロセン(エリオット・ペトロセン)のD,L-アラチドン酸
の商標登録である。

第3表はラクチドおよびポリラクチド混合物のいくつかのデータを示す。この結果は、他の方法で製造された例1および例2の同様の組成物と著しくは異ならない。しかし、当著者は、正確な物理的特性は混合物の均質性、引っ張りテスト条件およびフィルムの製造のための加工技術に依存していくらか変化することを認識している。第3表からの比較は、ラクチドポリマー混合物は、多くの通常の非分解性プラスチック特性を模倣する広範囲の組成物を示すことが判明した。

5517

有機ポリ(乳酸) (OPLA) を次のようにポリラクチドと混合して調製した。レーラー (956 g) の 8.8% 溶液を、機械攪拌機およびボット温度計を備えた 3 口フラスコ (1 リットル) に装填した。この反応混合物を室温洗浄下で 150~190°C で 200 mmHg で 1 時間、各駄の理論的水が除去されるまで蒸溜した。乳酸およびそのオリゴマーのはかに触媒は使用しなかった。この温度および真空は保持され、蒸留は脱水の理論的水が 7.3% 除去されるまで 2 時間続いた。

必要とされた時間は3時間であった。この時間で反応を停止した。水サンプルよりボットオリゴマーは0.5NのNaOHで処理した。乳酸2.6.2gが水蒸留器中に見出された。ボットオリゴマー(OPL)

供給元	商品名および/ またはグレード	密度 g/cm ³	溶解度測定 P _p	溶解度での 引張強さ	引張性率 1.0 Pa ⁻¹	マルトン指数 GPa/10 atm
LDPE (RSI)	ベトロゼン No.13	0.924	3.60~6.60	1.620	0.57	8.0
LLDPE (Exxon)	6202.57	0.926	4.26	1.700	0.53	12.0
HDPE (Phillips)	HMN 5060	0.950	4.25~6.15	3.600	1.76	6.0
HDPE (Exxon)	L.P. 86 (ラクサンベーク)	0.927	2.60	--	--	0.8
20%HDPE (ベロゼン)	XFI 1832	0.91	4.60~6.00	6.672	3.06	0.62
(アリプロビック)	(アリプロビック)					
アモコ	R1	1.06	4.00	7.900	4.60	1.8
アモコ						

A) は過剰な 0.5 N の $NaOH$ と一緒に還流されたが、この還流物は標準 H_2SO_4 で処理された。このデータは第 5 表に記録された。オリゴマー (乳酸) は熱い場合に良好に流动するが、いくらかの常温流动を示した。これは 3, 4 の重合度を有した。これは例 20 で使用され、これは例 19 のポリマーと溶融混合作された。

第5表 例1のOPLAの特性

股比率%、 現価比	決定可減額 %	決定可減エヌスル %	乳酸として存在 する合計 %	電荷度
5.8	34.4	82.4	116.8	3.4

例 1 8

例 1 の方法を繰り返すが、蒸留をより低温に行つた。この温度で 8 時間加熱した後、200 mL NaOH で 63~175°C にゆっくりと上昇させ、このポットのサンプルを、理論的水の 62.2% が除去されるまで処理した。清定は 4.3 の重合度を示した。このオリゴマーのポリ(乳酸)の分子量は、真空ポンプを用いて 179°C での加熱により 2 時間にわたりさらに上昇した。このオリゴマーのポリ(乳酸)は 0.1 N の NaOH 中であまり可溶性でなく、無色であり、常温で流动する。この材料は、オリゴマーのポリ(乳酸)配合物の第 2 の例であり、例 1 と比較していくらか高い

ルムにし、第6表に示したように試験した。ゲル浸透クロマトグラフィー分子量は、程やかで $M_w = 192,000$ および $M_n = 73,000$ を有する单分散性 ($M_w / M_n = 2.6$) であった。

特表平6-504799 (30)

重合度を有する。これは例 2-2 および例 2-5 のポリラクチドと混合された。これは重合度が約 6~10 であると算測された。

例 1 8

ラクチドのポリマーを例3と同様の方法により製造した。90/10、重量%のL-ノーラセミD、レーラクチドコポリマーを、無水オクタン酸スズ触媒0.02pphを用いて溶融重合させた。同様の方法で、L-ラクチドホモポリマー(L-PLA)100%を製造した。このコポリマーを、ホモポリマーと350Fで二輪スクリュー押出機で90/10のコポリマー/ホモポリマーの重量比で溶融配合した。この配合物のゲル浸透クロマトグラフィーは182000の重量平均分子量(M_w)および83000の数平均分子量(M_n)を示した。熱重量分析による残留ラクチドモノマーは1.7重量%であった。この配合物は、例2のための材料を提供する。この引張特性は第6表に示した

图 2-9

例 19 のポリマーを、例 17 のオリゴマーのポリ(乳酸)と、固圧 2 本ロールミルで、325°Fで 20 分間密接混合させた。この混合物を圧縮成形してフィ

第三章 1937年7月28日の日金丸の船体

例番号	既成、量産%		未熟成		既成		C (%)
	ポリマー	オリゴマー	% TGA	1000 Pa/s (a)	Pa/s (a)	吸湿性 (%)	
1.9	100(c)	0	1.7	298	7600	3	6.5
2.0	81(c)	9(d)	1.8	275	6113	2	—
2.1	100(e)	0	1.6	908	7478	3	6.8
2.2	70(e)	30(f)	0.4	264	5052	3	4.2
2.3	60(e)	40(f)	0.0	202	3911	2	3.8
2.4	50(f)	50(f)	0.0	106	2334	2.6	3.6
2.5	40(e)	60(f)	0.0	3.6	1180	1.26	3.6

例21～25

例19のコポリマーを、例19に記載したL-P-L A 20%と溶融配合した。この配合物を例21として第6表に示し、この分析および引張特性を記載した。例21を順々に、例18のオリゴマーのポリ(乳酸)の異なる量と溶融配合させ、これを例6に記載したように例22～25として試験した。第7表には、これらの組成物のゲル渗透クロマトグラフィー分子量が記載される。引張強さおよびモジュラスは、第3および第4図(下の曲線)においてオリゴマーのポリ(乳酸)の重量%に対して比較される。

第7表 90/10ポリラクチドおよびオリゴマー-ポリ乳酸の分子量およびガラス転移温度

例番号	組成、重量%		分子量(a) %	GPC $\times 10^{-2}(b)$	T _g (c)		
	コポリマー	オリゴマー			Mn	Mw	Mz
21	100	0	0	1.6	7.6	17.6	41.0
22	70	30	0.4	6.7	13.6	28.8	2.0
23	60	40	0.0	6.1	11.2	21.1	1.8
24	50	50	0.0	6.2	11.4	22.3	1.6
25	40	60	0.0	6.8	12.0	20.7	1.7

注1: 325°Fで溶融ロール温度で溶融配合

注2: すべてのD,L-ラクチドはセミ固体であり、メソではない。

第6表 92.5/7.5のポリラクチドおよびオリゴマー-ポリ乳酸の溶融配合物の特性

例番号	組成、重量%		溶融強度 kg/cm ²	溶融粘度 Pa ^{1/2}	T _g (d)	TGAI(%)		
	コポリマー(c)	オリゴマー(d)				GPC $\times 10^{-2}(a)$	Mn	Mw
26	100	0	0.2	338	10527	4	61	
27	80	20	0.3	346	9144	4	62	
28	70	30	0.2	346	5676	2	46	
29	60	40	0.6	249	6617	3	36	
30	50	50	1.5	112	1984	119	36	

注3: ASTM D6213-66T11, 厚さ0.1 in., 0.1 in./min.

注4: 325°Fで溶融ロール温度で溶融配合

注5: すべてのD,L-ラクチドはセミ固体であり、メソではない。

例26～30

コポリマーの第2のシリーズをオリゴマーのポリ(乳酸)と配合した。92.5/7.5のL-ラクチド、L-ラクチドコポリマーを例19および21と同様の方法により製造した。これは第8および第9表の例26である。これを、例18のオリゴマーのポリ(乳酸)と、開放2本ロールミルで325°Fで約20分間溶融配合させた。この配合物を圧縮成形して3～5 milの厚さのフィルムにし、この引張特性およびゲル渗透クロマトグラフィー分子量を測定した。これらの特性は第8表および第9表に記載し、第3図および第4図にプロットした。この配合物の第2のシリーズは、分子量は低いが、引張特性は明らかに高い値を示した。これは、より低い乳酸ラクチドモノマーおよび/または高いポリマー組成物中の変化のためである。全てのオリゴマーのポリ(乳酸)ポリラクチド配合物は粘性的ない透明なフィルムに容易に成形することができる。

第9章 9. 25/7. 5のL- /ラセミD, L-ラクチドコポリマーの分子量

例題号	OPLAX	GPC $\times 10^{-3}$ (s)			Mw/Mn
		Mn	Mw	Mz	
2.6	0	6.3	12.4	22.8	1.95
2.7	2.0	6.0	10.8	18.9	1.81
2.8	3.0	4.8	8.0	12.5	1.66
2.9	4.0	5.9	9.6	15.1	1.65
3.0	5.0	5.6	9.2	14.1	1.64

(a) ゲル透過クロマトグラフィー (GPC)
单分散ポリスチレンを参照した分子量

例 3-1 および 3-2

可塑剤を配合したおよび配合していないフィルムサンプルを、4月から5月のデイトナ、フロリダで海水にさらした。この水のpHは7.3～7.6に変動し、33.2～38.4の塩分を有した。この水は試験において15～27°Cに少しづつ温めた。このサンプルを、ストリップに切断し、海水中での期間の前および後で引張試験を行った。この結果を第10表に示した。このサンプルの全ては白色化および物理的分解を示し、これは時間と共に進行する。可塑剤なしのサンプルは海水中で6週間後に白色化および分解を示した。オリゴマーのポリ(乳酸)ポリラクチド配合物はより迅速に分解し、3週間後の分解の明らかな分解が明らかになった。20%のラクチドの均質混合は、急速の白色化および各路の1週間後の明らかな分解を提供した。

1133

例 3.3 ~ 5.1 は、柔軟性および透明性を保るために急冷との関連で均質混合したラクチドの使用を示した。もう一つは、このポリマーは加熱歪みに対する安全性の改善のためにアニールすることができる。

ボリシー(ラクチド)は前記した方法により製造した。3回再結晶させ完全に乾燥したレーラクチド300gを、清潔な、火炎乾燥し、アルゴン冷却した500mlの丸底フラスコに入れた。このフラスコをゴム隔壁および注入針の入口および出口を止め込み、遮光アルゴン洗浄を行った。オクタン酸スズ溶液を、あらかじめ分子篩で乾燥したトルエン110ml中に20gを溶解させ、次いでこの溶液を共沸乾燥させるためにトルエン10mlを添加することにより製造した。この最終温度はトルエン中0.2g/mlのオクタン酸スズであった。0.3mlの量はレーラクチド上の隔壁を介して注入された。このフラスコおよびこの含量は150°Cの油浴に置かれ、溶融した場合には、均一な混合物を得るために活発に回転させた。アルゴン洗浄を繰り返し、熱電対を隔壁を介して溶融物中に取り付けた。溶融物は143°Cであった。油浴の温度は200°Cに上昇させ、加熱および再度清浄を20時間繰り返した。溶融物の温度は、加熱の最初の2時間で170~174°Cに上昇した。最終的温度は170°Cであつた。20時間の加熱の後に、フラスコを空气中で室温まで冷却した。

日本に導入した後の問題的特性

被験者番号	組成	海水試験 (ml)	引張試験		引張試験 (ml)		引張強度 N/mm ²	伸び %
			引張率	引張強度 N/mm ²	引張強度 N/mm ²	伸び %		
31	90/10コポリマー-5%	0	105	292	—	7.6	—	4.7
	L-PLA	3(b)	91.6	301	—	7.1	—	3.1
	6(c)	31.7	317	—	7.3	—	3.0	
	9(d)	22.6	23.0	—	6.2	—	3.0	
	12(e)	35.5	34.3	—	3.9	—	1.0	
20	10%のオリゴマー-7%合計 +890/10コポリマー	0	27.5	27.6	—	6.1	—	2.0
	3(b)	29.1	28.1	—	6.8	—	2.8	
	6(c)	24.6	24.6	—	3.8	—	2.0	
	9(d)	21.1	10.3	2.2	1.4	3	2.0	
	12(e)	10.3	—	—	1.7	—	1.0	
32	1%のアラル酸セチル +90/10コポリマー	0	30.0	29.8	—	7.0	—	3.0
	3(b)	29.2	29.1	—	6.5	—	2.0	
	6(c)	31.6	31.6	—	6.8	—	2.0	
	9(d)	22.6	22.3	—	6.1	—	3.0	
	12(e)	7.0	1.2	—	0.8	—	1.0	
9	20%のオクチルドキシ甘草 +90/10コポリマー	10	—	—	—	—	—	—

に最初に、個体のポリマーは透明であった。

ガラスからこれを遮離するために、フ拉斯コをドライアイスで衝撃させることでポリマーを調製した。残留モノマーは熱重量分析により、分子量はゲル渗透クロマトグラフィーにより分析した。示差走査熱量測定は53度のガラス転移温度(T_g)を示し、約170と190°Cのピークを有する吸熱の2つの触点を示した。ゲル渗透クロマトグラフィー分子量は、 $M_w = 129000$; $M_n = 268000$; $M_i = 46200$; $M_w/M_n = 2.08$ であった。熱重量分析による残留モノマーは2.3%であった(例33、第11表)。この実験は、レーラクチドがその触点前または付近で重合することができ、生成物は透明まで、より良好である。

特表平6-504799 (33)

例3-4

例3-3と同様の方法により、レーラクチド104・0.6モル、オクタン酸スズ触媒溶液0.10mlを用いて重合させた。しかし、この反応温度は72時間155~165°Cであった。このポリマー（第11表の3-4番）は、成形の際にゆっくりと結晶化し、反応温度または室温で白色の不透明の固体である。このサンプルが前記の実験よりも小さいため、このポリマーはより遅く冷却されるが、しかし、これは透明性の固体に急冷されない。例3-3と比較して、より低い反応温度はポリ（レーラクチド）を結晶化することができ、不透明になり、可塑剤の均質な分散は形成されない。

この温度は、重合開始を考慮して、これらの実験の多くにおいてゆっくりと上昇させる。この反応温度は、実際にモノマーからポリマーへの変換の前に少なくとも170~175°Cに達しなければならず、他方で、ポリ（レーラクチド）は結晶化し、再溶融しづらい。

例3-6~4-2において、レーラクチドの重合は条件を変えて繰り返し、異なるラクチド含量および結晶性を有するポリ（ラクチド）が得られる。この結果は第11表に示され、これは、生成物を溶融物から急冷した場合にのみ柔軟性および剛性が得られることが示し、これは室温で透明であり、約10%以上の残留ラクチドを有する。レーラクチドがモポリマーが溶融物中で可塑化され、モノマー-ポリマー溶融温度から急冷さ

せ、その均質性および均質な可塑化特性の証明として透明材料になることが明確した。重合温度がポリマーの融点より下であるために、重合の間にポリ（レーラクチド）が結晶化した場合、残留モノマーは可塑剤として長期作用しない。ポリマーが室温への冷却の際に結晶化する場合、この可塑性も失われる。高めた温度でのアーナーは結晶したものを非晶質サンプルに戻す。

第11表 レーラクチドの重合

例番号	触媒量 ppm	温度 °C	時間 h	ポリマー 外観	残留モノマー %	サンプル サイズ
33	0.02	156~201(a) 150~174(b)	20	透明 透明、ガラス状	2.30	300
34	0.02	155~165(a)	72	結晶性 不透明、硬質、 脆い	--	104
35	0.005	120~200(a) 111~200(b)	24	結晶性 不透明、硬質、 脆い	--	100
36	0.02	135~145(b) 135~152(b)	22	結晶性(d) 不透明、硬質、 脆い	1.1	500
37	0.02	117~185(a) 120~175(b,c)	24	結晶性、 不透明、硬質、 脆い	1.74	100
38	0.02	160~170(a)	8	結晶性 不透明、硬質、 脆い	2.18	2000
39	0.02	145(a) 137~144(b)	15	結晶性 不透明、硬質、 脆い	3.6	25
40	0.0553	190(a) 160~215(b)	0.3	透明、 硬質、強剛 透明	10.1	25
41	0.0553	188~193(a) 147~200(b)	0.28	透明、 透明、重合体の エフフジを除き 柔軟	22.9	25
42	0.02	145(a) 150~133(b)	2.75	結晶性(d) 不透明、硬質、 脆い	52.5	25

(a) 適用温度
(b) ポリマー溶融温度
(c) このポリマーは温度が上昇するにつれて160~169で結晶化するが、再溶融しなかった。
(d) 反応温度で透明；冷却後に結晶化

この透明性およびポリマーとモノマーとの間の関連の均質性はL/D、レーラクチドの割合によっても影響される。約85/5の割合で、コポリマーは容易に急冷して透明な固体になる。90/10の割合のL/D、レーラクチドコポリマーは容易に急冷される。100%のレーラクチドポリマーを急冷させ、ポリマーの厚い形態から透明な材料を形成させるのは難しい。このいくつかの比較は、第1-2表の例4-3~4-7により示される。レーラクチドポリマーの薄い帯状の形材、たとえばフィルムは、可塑化することができ、急冷して柔軟で透明な材料にことができる。80/20コポリマーは急冷して著しく簡単に透明固体になる。後者は示差走査熱量法により検査して残存量の結晶を有するにすぎない。

第12表 ラクチドポリマーの透明度

例番号	ラクチド L/D、L-比率	温度 °C(h)	時間 h	O/T(a)	GPC Ms	残留モノマー %
43	95/5	145~160	6.7	S0	385000	2.64
44	100	135~152	2.2	O	322000	1.1
45	90/10	150~157	4.5	T	821000	4.95
46	90/10	150~170	4.8	T	278000	1.37
47	80/20	135~175(c)	2.3	T	--	--

(a) 溶融温度（重合温度）
(b) ポリマーが結晶化した後の不透明度/透明度（O/T）；不透明（O）；
わずかに透明（S）；透明（T）

(c) 1時間ゆっくりと冷却

全てのD、レーラクチドはラセミである。

ラクチドポリマーのすべては容易に熱成形される。つまり、臨界加熱温度によりやわらかくなるまで加熱し、

特表平6-504799 (34)

次いで複数な型に嵌りこまれた場合、これは全ては型の原形を容易に成形する。しかし、ポリ(レーラクチド)は冷却の際に部分的に溶る。95/5、90/10、および80/20コポリマーは、その熱成形の間じゅう完全に透明で透明である。

例 4.8

例 3.3 からのポリ(レーラクチド)を溶融させ、開放 2本ロールミルで 5 分間 375°F (190°C) で混含し、次いで、375°F で 2 分間圧縮成形し、次いで、室温に約 30 秒で空気急冷した。7-8 よび 20 mil の厚さの両方のフィルムを製造した。両方は、偏りまたは不透明の痕跡を除き透明であり透明であった。フィルム中の残留モノマーは 0.78% であった。フィルムは著しく剛性であった。

例 4.9

この実験を繰り返すが、粉末を 5 分間の代わりに 10 分間続けた。このフィルムは熱重量分析により再度分析され、0.38% のラクチドが検出された。このフィルムは透明、透明剛性であった。

例 5.0

偏り混含したポリマーは 1/4 × 1/2 × 1 インチのブラックに圧縮成形した。このブラックは、冷却水

をプレス機中に戻すことによりプレス機中で冷却するために 5 ~ 10 分間必要である。このブラックは、透明な先端のエッジを除き、白色、不透明および結晶性である。

前記の例 4.8 ~ 5.0 は、透明性を維持するために、ポリレーラクチドのフィルムの急冷を示している。よりゆっくりと冷却した場合、これらは結晶化し、透明性を失う。

D. レーラクチドをコモノマーとして導入した場合、急冷は透明性を維持するために通常の冷却に変えることができる。球晶の結晶度はアニールによりフィルム中に導入することができ、100% のレーラクチドポリマーは最も遅く結晶化する。透明度が必要でない場合、高分子レーラクチドポリマーは、加熱歪みに対する耐性を著しく改善するためにアニールすることができる。通常、ポリスチレンオフセットにおけるように透明性が必要である場合、このようなタイプの不透明の結晶度を避けることを配慮しなければならない。

例 5.1

このポリ(レーラクチド)フィルムサンプルは 240°F (115°C) のホットプレート上でアニールされる。このフィルムは約 1 分で偏り、約 2 分で完全に溶る。比較により、90/10、L/D、レーラクチドコポリマーフィルムは偏るまで 10 分を必要とし、完

全に溶るまで 15 分を必要とする。オープン中で一方の端部を水平に懸吊し、温度をゆっくりと上昇させた場合、アニールしたポリ(レーラクチド)サンプルは、295°F (146°C) の温度が得られるまでまっすぐのままであった。次いでこのフィルムは曲がった。アニールした 90/10 コポリマーは、185°F (85°C) の温度で曲がった。この結果はポリラクチドの結晶度の量が、その前記の T_m の温度まで高めた温度で形状安定性を増大することができる事が示している。

例 5.2 ~ 5.5

次の例は、配合の間のラクチドの添加の有利な効果を示す。この例は、成形剤としてのラクチドのほかにラクチドポリマーが配合の間に分解することを示す。ラクチドの添加と共に、両方の変色および分子量の減少は、配合の間に妨げられるかまたは実際に減少する。

このように、例 5.2 において、0.02 ppm の S_nC₁₁-2H₅O触媒を用いて前記の方法により記載されたように調製された 90/10、L/D、レーラクチドコポリマーは、粉末され、5 重量% のラクチドを添加されてペレットの形に二輪スクリュー配合機で押出される。この押出機の溶融帯域温度は 390°F に上昇し、このポリマーは変色し、重量平均分子量

(M_w、ゲル浸透クロマトグラフィーによる) は約 40% 減少する。この結果は、極めて高い M_w のコポリマーに対して不十分なラクチドが添加されることを示している。この結果は第 1.3 表に示されている。この配合物からのペレットはさらに 10 重量% のラクチドの添加して再配合した(例 5.4)。この溶融帯域温度は 375°F であり、この結果はより良好であった。さらに、変色は生じず、分子量はわずかに減少するか、または実験誤差の内であり、柔軟な組成物が得られる。

第 1.3 表 配合の間の変性剤としてのラクチドの効果

例番号	色	配合比		ラクチド(%)	重量%
		M _w (g)	M _w /M _n (g)		
5.2	明黄色	513	2.15	0.78	
5.3	明黄色	278	1.80	1.37	
例番号	色	配合比		ラクチド(%)	重量%
		M _w (g)	M _w /M _n (g)		
5.2	明黄色	323	2.06	5.66(c)	
5.3	黄色	184	1.90	2.26	
5.4	暗黄色	307	2.00	14.4(d)	
5.5	無色(e)	324	1.89	14.6	

(a) GPC × 10³
(b) 熱重量分析により、200°C で
(c) 配合の間に 5 重量% のラクチドを添加
(d) さらに、配合の間に 10 重量% のラクチドを添加
(e) 無いフィルム

第 2 の配合および押出はラクチド変性剤により容易にされ、減少した分子量によらないことを確認するために、もう一方の配合(例 5.3)は有利に 90/10 L/D、レーラクチドの同じ M_w コポリマーで出発することが好ましい。この場合、ラクチドは配合の間に

持表平6-504799 (35)

で添加されない。溶融帶域温度は382°Fであり、このコポリマーは変色し、Mwは約6.6%減少した。Mw=278000の場合は、添加したラクチドを1する322000のMwのものと比較して、さらに、約5%多いトルクが必要である。

ラクチドを2回配合した後に、例54は熱重量分析により分析され、14.4%のラクチド含量を有することが判明した。例54の材料は、例55において、Haake-Brabender押出機の方法によりインフレートフィルムに変換される。この組成物の薄いフィルムは無色であり、高い透明度および著しい柔軟性および、後記する例60~64に記載されたように延伸性である。ゲル透過クロマトグラフィーによるMwは324000(配合および押出前のMw=307000と比較)であった。この可塑化された材料のTgは42°Cであり、示差走査熱量測定は、約138°Cで熔融する著しく少ない量の結晶度を示した。存在するラクチドの量は熱重量分析により評価され、14.6%であった。

例56および57

配合されたポリラクチド、例52および53を、二輪スクリュー配合機において、ラクチドレベルを約20%に高めるために、追加のラクチドと一緒に混合した。この配合温度は347°F(175°C)であった。この配合物はさらに変色せずに円滑に加工された。

用いて吹き込まれた。冷却空気は18psiでのバブルの外部に対して吹き込んだ。最終的な平均フィルム厚が0.158mm(6.2mil)であるために、膨張比は3:1であった。押出ギャップを0.483から0.254mmに減少させる場合、または温度を上昇させる場合、このポリマーは急速させて容易に結晶質の収った押出物になり、これは膨張しない。より大きいオリフィスダイは、より厚く、より粘性で、よりゆっくりと冷却し、および通常の方法で膨張させる押出物を製造する。押し出したフィルムは、延伸した場合、いくらかの弹性記憶を示す。このフィルムは引き戻しおよびパンクに対して耐性もあり、引張により破壊するのは著しく困難である。このインフレートフィルムは117000psiの平均弹性モジュラス、3735psiの平均引張強さ、および370%の平均破断伸びを有していた。このモジュラスは、洗浄低密度ポリエチレンよりもわずかに高いが、强度および破断伸びは比較可能である。エルメンドルフ引き戻し強さ(ASTM 1922)は機械に対して横方向で424psiであり機械方向で183psiであった。この材料のTgは36°Cであり、ゲル透過クロマトグラフィーによるMwは22900であり、熱重量分析による残留ラクチドは19.7%であり、示差走査熱量計測定は約135°Cで集中する弱い発熱を示した。

例60~64

この例はポリ(乳酸)のオリゴマー-エステルを用いた可塑化を示す。90/10、L-/D、L-ラクチドのコポリマーを、ラクチド、オリゴマー/乳酸のエステルおよびこれらの混合物を添加して複数配合した。これは引張および熱的特性により特徴付けられる。

例60において、90/10、L-/D、L-ラクチドの対応コポリマーを熱重量分析により分析し、ラクチド6.74%であった。例61で、これを30重量%のオリゴマー-ポリメチルラクテート(Me11a)と混合し、これを210°Cで3時間オートクレーブ中で(S)-メチルラクテート2500gの加熱により製造し、次いでMe11aを抽風し、これを81~85°C/1.25torrで分別蒸留した。この混合物を約350°Fで開放2本ロールミルで溶融配合させた。この配合物を約350°Fでプレス成形中で圧縮成形して透明で柔軟なフィルムにした。Me11aの添加する前および後の引張特性を第14表に記載した。このガラス転移温度(Tg)はMe11a可塑化により減少した。

例62について、90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマーは、L-ラクチド含量を20重量%に調整するため、二輪スクリュー押出機中でL-ラクチドを追加して溶融配合した。この配合物はさらにオリゴマーのポリエチルラクテート(E11a)(例6

特表平6-504799 (36)

3) および Me 11 a (例 6 4) と混合した。これら
の配合物の特性も、第 1 4 表に記載した。

第 14 表 乳酸のオリゴマーを用いて可塑化したポリラクチド(a)の特性

調査号	可塑剤	男性率 p.e.i	硬度強度 p.e.i	破壊点伸び %	Tg(b)	Tg(c)
60	L-ラクチド 6.74%	370000	6903	2	51	141
61	L-ラクチド 6.74% および Me 11 a (a) 30%	154000	2012	100	30	141
62	L-ラクチド 20%	101000	2637	278	--	--
63	L-ラクチド 20% および Et 11 a (a) 30%	7316	2561	339	--	--
64	L-ラクチド 20% および Me 11 a (a) 30%	3620	495	83	--	--

(a) 90/10, L-ラセミD, L-ラクチドコポリマー
(b) ガラス転移温度
(c) 膨張
(d) 熱量分析により分析
(e) メチルラクチドオリゴマー
(f) エチルラクチドオリゴマー

例 6 5 ~ 8 1

比較例 6 5 ~ 8 1 は特許文献から選択され、これは本発明の材料における結果とともに似た条件が与えられる。これらの特許において製造された材料は完全に特性を示されておらず、この実施例のより完全な特性決定を必要とし、本発明の材料がまったく新規であることを示すために意味のあるサンプルを提供した。本発明に従事して、サンプルは、約 0.1 ~ 6.0 重量 % の残留ラクチドまたは乳酸含量を有し、さらに、ラクチドまたは乳酸がポリマー中に均質に分散するようになる。この結果は明らかなカテゴリーに位置する。このように、10800 より下の数平均分子量 M_n を有する生成物は、本発明において必要な物理的特性を有する。

からも明らかである。分離したモノマーのラクチドは、95 ~ 100°C での異なる融点でそれ自体明らかであり、それに対して、十分に可塑化されたサンプルは異なるモノマー融点を示さない。

特に重要な点は、引用された特許はしばしば L-ラクチドがモノポリマー (第 15 A 表および第 15 B 表において 100% L-) を指定していることである。L-ラクチドのこのホモポリマーはその高い融点のために容易に結晶化する。低い反応温度ではこのホモポリマーはモノマーの評価可能な品質を保持することができるが、この生成物は重合の間に固まってしまう。高い反応温度では、L-ラクチドは急速に重合してしまい、生成物中に実際にモノマーを残して重合を停止させるのが著しく困難である。

第 15 A 表および第 15 B 表に記載された結果を調査して、これらの比較例は、低い残留モノマーを有する生成物が得られるかまたは重合が行われないかまたは、指定された重合の後で 40 % より多くのラクチドが残留するほど不完全に行われることが示された。このように、例 6 5, 6 6 (Schneider の作業と著しく重複)、6 7, 6 9, 7 3, 7 4 および 7 5 は、低い残留ラクチドが得られた。例 7 0, 7 1 7 2, 7 5, 7 7 および 7 8 は、本発明の例に記載されたように十分に行われなかった。もっとも公知の実験室技術は、通常の成功を有する方法作業を得るように、歴史的

有していなかった。実際に、このような低い M_n 成分からのフィルムは引張測定のために使うためには適さない。

ここでの開示から、乳酸、ラクチドまたはラクチドまたは乳酸のオリゴマーまたは乳酸の誘導体が可塑性およびいくらかの柔軟性を提供するために存在しなければならないことは明らかである。ポリラクチドの明らかなる可塑化および柔軟性を提供するために、このラクチドは約 10 重量 % よりも多い量で存在しなければならず、一方乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよび乳酸の誘導体は、一般に約 40 % より高く存在しなければならない。しかし、ここで開示されたように、組成物に添加する場合、可塑剤のいかなる量も特性を変え、特別に調製された組成物を得るために用いることができる。このように、ラクチドは均質に分散され、可塑剤として効果的に混合された場合、ラクチドおよびポリラクチドのこの混合物は完全に透明である。このラクチドの不均一領域サイズは、十分に小さく、一般に 1 ミクロンより小さく、その結果、これは散乱光より長くなく、すなわち、これは均質に分散している。通常、白色不透明サンプルは、試験条件下でそれが結晶化しているために常に硬質である。結晶化はポリマー材料からラクチドを圧縮し、硬質で合成の組成物が生じ、これはモノマーおよびポリマーの粗製混合物である。これは、示差走査熱量分析 (DSC)

点 (たとえば、モノマー融点) から、このような例に調査して、脚注に記載された方法に付加される。例中では柔軟な生成物が得られなかった。ガラス状かまたは硬質の、結晶性の不透明な生成物が得られた。触媒としてスズ化合物を用いた例だけは多くの包装用の適用のために受け入れることができたことを記載する。

これは、特に、Tunc 方法が、本発明の材料を提供することが明らかである。これを確かめるために、例 7 9 ~ 8 1 に示されたように実験的詳細において Tunc の方法に調査して記載された実験が必要である。第 5 図は本発明にのポリラクチドの一つの示差走査熱量法である。これは 95 ~ 100°C の付近での残留ラクチドモノマーの融点を検出していない。溶融するポリマーのものだけを示した。この材料は、別々に熱量分析により分析され、18.4 % のモノマーラクチドを示した。

対比によって、Tunc 法の正確な結果に従った調査物が予備成形された。熱量分析はこのような調査物の一つ、例 8 0 に対して 20.2 % の残留モノマーを示した。この材料の示差走査熱量測定法は第 6 図に示し、著しく異なるモノマー融点を示した。これは、それ自身の不均一な領域中に融点を有する分離したラクチドに相応する。このポリマーは白色、不透明で、著しく硬質で、剛性であり、本発明の調査物の組成物は透明、透明および著しく柔軟である。

特表平6-504799 (37)

第15A表 ラクチドの重合の促進する技術 条件

例番号	特許	例 ラクチドモノマー (%)	組成		重合	
			タイプ	pph	温度	時間
65	2758987	1 L-	PbO	0.30	150	42
66	2758987	3 50/50 L-/D, L-	PbO	3.00	150	80
67	3982543	3 L-	PbO	0.30	150	31
68	DD14548	2 L-	Sn(O) 0.009	183	3	
69	4137921	4 90/10 L-/D, L- 64/	Sn(Oct) 0.0553	180	0.33	
			Zn(O) 0.02	180	0.33	
70	GB755447	4 D, L-	Zn(O) 0.02	210	0.33	
71	GB755447	2 D, L-	Zn 0.02	150	24	
			粉末(d)	140	25.5	
72	GB755447	6 D, L-	Zn 0.02	140	2	
			カーボネート	150	3	
			ヒドロキシド(c)			
73	CA932382	1 D, L-	テトラフェニルスズ	0.02	165	20
74	CA923245	1, 7 L- &8	Et ₂ Zn 0.167	105~48		
75	DE946564	2 D, L-(c)	ZnCl ₂ 0.25	140	48	
76	DE1112293	1 L-	Sn 0.0087	205~0.5		
77	2951828	1 L-(f)	SnCl ₂ 0.30	210		
			無水(f)	160	5	
78	3268487	2 D, L-	トリス(2-エチル)アミン(d)	80	24	
79	EP出願106315	6 L-	クロロエチルアミン(d)	0.00103	165	93
	(1984)		Sn(Oct) 0.00103			
			4550449			
			4539981			
80	4539981	ポリマー L-	Sn(Oct) 0.00109	136~64		
			4550449 33	139		
81	4539981	ポリマー L-	Sn(Oct) 0.00324	115 64.5		
			4550449 37			

(a) 配合が5.8%の乳酸の0.75pphを添加により重合するまで反応しない。生成物は白色、不透明。著しく硬質および脆い。フィルムは後には脆い。

(b) グリコール酸を重合助剤として含有

(c) 不溶性

(d) 5.8%の乳酸7000μlとH₂O1000μlと一緒に24時間+付加約1.5時間後に不溶性

(e) トルエン中: 生成物は無色で著しく粘性

(f) ミネラルスピリット、ストッダード溶剤番号R-66

(g) 硫酸

(h) KOH 0.517pphを含有するジオキサン中: 重合しない

第15B表 ラクチドの重合に適する技術 結果

例番号	組成モノマー (%)	GPC × 10 ⁻⁴			Mw/Mn	重合体の状態
		Mn	Mw	Mz		
65	0 264	434	717	1.79	無色、結晶性、不透明	
66	0 87	167	322	1.94	無色、透明	
67	0.85 95	195	326	1.06	部分的不透明、結晶性、部分的に透明	
68	17.5(w) 5 7.1; 17.7 7	7 8	9 10	1.47 1.25	白色、結晶性、不透明	
69	4.6 116	218	356	1.88	無色、透明	
70	47.7 --	--	--	--	白色、結晶性(モノマー)、不透明	
71	65.3 --	--	--	--	白色、結晶性(モノマー)、不透明	
72	78.6 --	--	--	--	白色、結晶性(モノマー)、不透明	
73	1.4 116	214 ^a	340	1.84	黄色、透明	
74	1.9 80	150	235	1.87	オレンジ、結晶性、不透明	
75	5.4(1) 184 2.5; 1.8(1) 307	37.7 52.7	65.7 80.8	2.3 1.72	翠色、無色	
76	43.3 30	35	41	1.17	翠色、結晶性、不透明	
77	8.6; 9.6 219	343	507	1.57	翠色、結晶性、不透明	
78	100 --	--	--	--	全て結晶性モノマー	
79	5.0 14	26	35	1.88	白色、結晶性、不透明	
80	20.2(1)	1000000より大きい			白色、結晶性、不透明	
81	32.2(a)	1000000より大きい			白色、結晶性、不透明	

(1) サンプルは140°C、その後、溶剂の除去のための60°Cの真空オーブン中で5分間で硬化

(2) サンプルは溶剤の除去のための60°Cの真空オーブン中で一晩で硬化

(3) 透明、著しく硬質および脆い

(4) T_gは17.1%で得られる、著しく高い分子量

(5) T_gは28.0%で得られる、著しく高い分子量

前記のサンプルは、全ての乳酸組成物が柔軟なプラスチック包装フィルムおよび容器のために有効な柔軟な熱可塑性プラスチックであることが確認される。比較により、可塑化していないホモポリ(レーラクチド)は、やう70000psiの引張強さ、および1%の伸び率および5000000psiの初期モジュラスを有する著しく高い結晶性のポリマーである。これは著しく脆く、不透明であり、ひび割れしやすい。これは十分に熱可塑性に爭取せず、透明でもない。ポリ(ラセミD, L-ラクチド)は、約50°Cのガラス転移温度を有し、約63000psiの引張強さ、および約1.2%の伸び率、および1600000psiの初期モジュラスを有する品質で、ガラス状のポリマーである。これも著しく脆いが、透明である。著しい比較において、ラクチドモノマーで可塑化したレーラクチド/ラセミD, L-ラクチドのコポリマーは著しく異なる。たとえばこの可塑化されたポリマーは約39000psiの引張強さ、43.1%の伸び率、および560000psiの初期モジュラスを有する。この可塑化されたポリマーは、透明で、無色であり、この配合物は、可塑剤を除去するために約100°Cに加熱しなければならない。

理論上、重合の結果としてより品質の構造が予想されるが、意想外に柔軟で、透明で安定性の組成物が得られ、第2に、ポリエチレンのような包装適用のた

めに必要な特性にはほぼ正確に一致する。本発明は、プラスチック汚染問題を緩和することができるため、材料において、ゆっくりと環境生分解性である質感に述べたような特性が必要である場合に適用される。

当業者にとって、高いポリマーおよび可塑剤の極端に均質な配合物がまれであることは明らかである。均質な可塑化は初期物理的特性および環境生分解のための時間において、広い許容度を有する。

ポリマー中の可塑剤の量は、所望の組成特性に依存する。ラクチドを可塑剤として使用する場合、この範囲は10～40重量%が有利であり、ラクチドまたは乳酸のオリゴマーだけを使用する場合、この範囲は10～60重量%にあらざることができる。更に、実際に引張強さまたは伸び率に影響を及ぼさずオリゴマーは30重量%まで増加することができる。第3図および第4図参照。30～60重量%のオリゴマーの追加は著しい可塑化および物理的特性の減少を提供する。これは、オリゴマーの乳酸が高い分子量のポリラクチドよりも廉価であるために、この組成物に対して著しい経済性を付け加える。オリゴマーは乳酸またはラクチドから製造することができる。乳酸のオリゴマーは、除去しない限り通常、著しい量の乳酸を含有することを含及することは重要である。これは、特別な特性を有すように製造された組成物において特に重要である。当業者にとって、本発明の顯示は、通常の包装である。

いない組成物が約1200～約4000psiの引張強さ、約100～約800%の破断点伸び、および約20000～約75000psiの接触モジュラスを有するように調節され、一方、ポリプロピレンの代用物としての組成物は、約4500～約10000psiの引張強さ、約100～約600%の破断点伸び、約165000～225000の接触モジュラス、および約150～約190°Fの融点を有するように調節される。

本発明のホモポリマーおよびコポリマーは水に不溶性であるが、水との不斷の接触により優れた分解性である。しかし、分解は、本発明により置き換えるられるポリオレフィン組成物と比較した場合、急速である。このように、このポリマーから製造された使い捨ての対象物は、環境親和性であり、つまりゆっくりと分解して無害な物質になる。本発明のこのポリマーから製造された対象物が焼却された場合、これは清潔の青色の灰とともに燃焼する。

本明細書での組成物は、ポリオレフィン組成物、特にポリエチレンおよびポリプロピレン両種にポリ塩化ビニルおよびポリエチレンテトラフラタレートの代用のために有効である。前記したものに対して付加的に、この方法はステレン、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーの代用のために有効である。記載されたグループにおけるモノマ

用熱可塑性プラスチックと同等の物理的特性を有し、かつ比較的急速に分解する加工された組成物を得るために、このポリマーに対して適当な組成を得るために反応条件およびポリマーと可塑剤との割合を選択することができる。たとえば、多量の可塑剤は、増大された柔軟性および増大された柔軟性の物理的特性を有するポリマーを生じるが、増大された分解速度も得られる。さらに、ポリマーに対して短い組成は、長い組成を有するものと同じ特性を得るために少ない可塑剤を必要とする。

このモノマーの有利な組合は129°Cよりも低い温度である。さらに、可塑化したポリマーの最終製品への加工は、ポリマー中に可塑剤を保持させるために十分に低い温度が有利である。この温度は129°Cより上にできる。組合の後に、付加的モノマーおよび/またはオリゴマーを添加する場合、加工の間にモノマーの保持は当然重要でない。

本発明の延伸していない組成物は300～20000psiの引張強さ、50～1000%の破断点伸び、および20000～250000psiの接触モジュラスを有する。ポリオレフィンの代用物として有利な組成物は、少なくとも3000psiの引張強さ、少なくとも250%の破断点伸び、および少なくとも50000psiの接触モジュラスを有する。

ポリエチレンの代用物のための組成物は、延伸して

一の混合物から製造されたコポリマーおよび記載されたグループのポリマーとコポリマーとの物理的混合物は、両様に置き換えることができると理解される。当業者により、少量のラクチドおよび乳酸が、グリコリド、グリコール酸およびカブロラクトンのような子孫される同等のものにより置き換えられることが認められる。

B. 第2の一般的な構造

本明細書で開示された環境分解性組成物は、完全に分解することができ、環境に既存性で相容性の材料になる。この分解の中間生成物：乳酸は広く分布した天然で生じる由来であり、つまり、広い範囲の生産により容易に代替される。この天然の最終分解生成物は二酸化炭素と水である。少量の他の材料、充填剤または増量剤を含有するようなこの組成物の原因された固形のものは、材料の適切な選択により完全に環境分解性であることができる。本明細書中のこの組成物は環境に既存性の材料を供給する、それというのもその物理的変化および分解は、それに置き換える通常の非分解性プラスチックよりも急速におよび完全であるためである。さらに、組成物の全てまたは大部分がボリ（乳酸）および/または乳酸が説明されるラクチドまたはオリゴマーであるため、残留物は残らないかまたは少量のより緩慢に分解する残留物だけが残留する。この残留物は、塊状生成物より大きな表面積および予想より高い分解速度を有する。両方の乳酸およびラクチドが同じ繰り返し単位を形成することができるため、本明細書において使用されるような一般的な用語のボリ（乳酸）は、どのように（ラクチド、乳酸またはオリゴマーから）このポリマーを製造したかに関する限定なしに、および重合段階または可塑化レベルへの言及なしに式Iの繰り返し単位を有するポリマーを指して

いる。

本発明の有利な組成物は、式Iを有する重合した乳酸、位から構成され、その α 、 β は約450～約10000の間の値を有する重合であり。 α 炭素は、乳酸、ラクチドモノマー、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、オリゴマーのラクチドの錯構体およびこれらの多様な混合物により可塑化した場合、純粋な錯構体の一方が優位であるDおよびL（またはRおよびS）のランダム混合物である。この可塑剤は、重合が完了する前に反応を停止させることにより製造することができる。場合により、ラクチドモノマー（D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチドまたはこれらの混合物）、乳酸、オリゴマーのラクチドまたは乳酸のオリゴマーまたは全てのL-、D-およびD、L-配置を含めたこの錯構体、およびこれらの混合物から構成される付加的な可塑剤を、成形されたポリマーに添加することができる。可塑剤がより均質にポリマー中に混合されれば、その特性はよりよくなる。実際に、著しく均一な分散および結合は、さらに後記するように本発明の利点を得るために必要である。所望の場合に、付加的モノマーまたはオリゴマーの可塑剤は、重合の後に組成物中に残留するモノマーまたはオリゴマーに対して添加することができる。乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは式II（その α 、 β は重合：250～75を表わす）により定義される

（可塑剤のために有効の全てのL-、D-、D、L-配置およびこれらの混合物、両方のランダムまたはブロック配置を含める）。オリゴマーの乳酸の錯構体（可塑剤のために有効の全てのL-、D-、D、L-配置およびこれらの混合物、両方のランダムまたはブロックは位置を含める）は、式IIIにより定義され、その α 、 β はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、Rは飽和しており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルを表わし、R'は飽和しており、RおよびR'は両方ともHではなく、 q は重合：250～75を表わし、有利な範囲は：250～10である。ポリマー組成物に添加されるこの可塑剤は次の機能を有する：

（a）これはポリマーだけの組成物においては見られなかった柔軟性および軟質性をポリマー組成物へ供給する可塑剤として作用する。

（b）ボリ（乳酸）へのこの可塑剤の添加は、ポリマーの溶融粘度を減少させ、組成物から溶融させるために必要な温度、圧力および剪断速度を低下させる。

（c）この可塑剤は、ボリ（乳酸）の押出成形の間の発熱および必然的な変色および分子量の減少を防ぐ。

（d）この可塑剤は、ポリマー一独では見られなかった衝撃強さを組成物に付与する。

さらに、この可塑剤は、ポリラクチドと他の分解性および非分解性ポリマーとの溶融配合のための相容剤として作用させることができる。これは、2つの異なるポリマーの溶融混合をより均質に結び付け、かつ混合し、可塑剤の存在で十分に分散した配合物にすることができる。この可塑剤は溶融配合においても効果を改善することができる。

前記の下付文字の α 、 β 、 p および q は、ポリマーまたはオリゴマーのマー（繰り返し単位）の平均数を表わす。本明細書で使用した数平均分子量 M_n は、個々のマーの分子量に α 、 β 、 p または q を掛けることによりマーについて記載し、ボリ（乳酸）に対してこの数は72である。ポリマー中に存在するマーの数は、重合度と呼ばれる。この用語をさらに説明している次の文献を参照：Polymer Chemistry an Introduction, 2nd Edition, R. Seymour et al., Marcel Dekker, Inc., 1988 および Introduction to Polymer Chemistry, R. Seymour, McGraw-Hill, New York, 1971。

n が低い場合、ボリ（乳酸）は容易に加工することができるが、 n がより高い場合よりもかなり弱い。 n がかなり長い場合、たとえば7000以上の場合、ボリ（乳酸）はかなり強いため、射出成形するのが難しい。有利に、溶融加工の最もバランス良好および最終用途の物理的特性のために n は約500～3000である。モノマーの量およびタイプは、さらに後記するように

乳酸またはその環状二量体、ラクチドから D- / L- 比を得るために選択される。両方の乳酸およびラクチドは、前記のような繰り返すボリ (乳酸) 単位を形成するが、ラクチドは、良好な物理的特性のために必要な高い分子量をより簡単に得ることができるために有利である。ラクチドは不斉の 2 個の α-炭素を有しているため、3 つのタイプのラクチドが存在する：D, D- (または D-); L, L- (または L-0); およびメソ D, L-ラクチド。

D-ラクチドはラクチドまたは D- 乳酸の環状二量体である。同様に、L-ラクチドは L- 乳酸の環状二量体である。メソ D, L-ラクチドは D- および L- 乳酸の環状二量体である。ラセミ D, L-ラクチドは D- および L-ラクチドの 50 / 50 の混合物から構成される。本明細書中で単独で使用する場合、D, L-ラクチドという用語はメソ D, L-ラクチドまたはラセミ D, L-ラクチドを包含することを意味する。本明細書中で使用されるような均質に分散したという用語は、材料が均一でポリマーと均質に混合されていることを意味する。

純粋なボリ (L- 乳酸) およびボリ (D- 乳酸) は、実用的な加工特性を有し、容易にひび割れ、不透明になる。純粋なボリ (D, L- 乳酸) は容易に加工されるが、D- または L- 配置の優位を有するラクチドコポリマーと同様に硬質または延伸可能なではない。85 / 1

5 ~ 95 / 5 の間のコモノマー比 (L- 環状体対 D- 環状体の比は約 9.2, 5 / 7, 5 ~ 約 9.7, 5 / 2, 5 である)、最も有利に約 9.0 / 1.0、L- ラクチド / D, L- ラクチドは本発明の有利な実施態様である。9.5 / 5 より高い比で、コポリマーは、ひび割れおよび空洞で容易に不透明になることの他に、熱成形するためには困難である。さらに、9.5 / 5 より高い比で、材料はビモルフィック (bimorphic) になり、加工条件に影響する異なる結晶形態のため押し出し加工が困難である。さらに、9.5 / 5 より高い比で、材料は色形成のほかに適当な粘度を得るために、その分解点付近で加工しなければならない。85 / 1.5 より低い比率で、ラクチドコポリマーは、優位な L- または D- コポリマーと比較して、低いモジュラスを示す。さらに、85 / 1.5 より低い比率は、適当な時間で必要な結晶性を得るのが困難である。このような組成内でコポリマーは溶融物から、プラスチック工業の典型的な製造 / 加工装置中で急冷され、透明で無色で特に硬質のフィルムまたは成形体に適する。前記のように形成されたこの特性は、結晶性ポリスチレンの特性に密接に適合する。しかし、L- / D- 環状体の広い範囲の割合は特別な適用のために有用である。

本発明の他の利点は、全ての乳酸コポリマーが高価でない供給原料を利用できることである。微生物に依存して、デンプンおよびコーンを介してコ

ーンシロップを発酵させて、L- またはラセミ D, L- 乳酸にすることができる。ラセミ D, L- 乳酸は、エチレンを介して重複に得ることができ、このエチレンを重複化しアセトアルデヒドにし、これを加水分解し、ラセミ D, L- 乳酸にすることができる。ラクチドは乳酸の蒸留により簡単に得ることができる。不斉炭素の立体化学的变化なしに、通常の蒸留 / 蒸発方法により乳酸のラクチドへの変換が行われる。

本明細書中で L- ラクチドと D, L- ラクチドの反応が記載される一方で、これは L- ラクチドの記載された反応は、D- ラクチドを用いることもできると理解される。このように、本明細書に記載された方法に従った D- ラクチドと D, L- ラクチドとの反応は、同等の生成物を提供し、異なる方向に光を回転させることが異なるだけである。

本発明のコポリマーは、モノマーの混合物を加熱して均質な溶融物を形成させ、触媒を添加し、ラクチドに開環重合を起こさせることにより有利に形成される。この重合は、有利に、不活性の無水の窒素気で、たとえば窒素またはアルゴン中または真空中で行われる。適当な触媒は、二価の金属塩化物および有機金属化合物、たとえばオクタン酸スズ、酢酸亜鉛、酢酸カドミウム、酢酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウム、塩化スズ、安息香酸スズ、および酸化アンチモンである。オクタン酸スズは、モノマー中でのその高い可溶性、

無水形への調製の容易さ、および低い沸点のために有利な触媒である。必要な触媒の量は、モノマーに対して約 0.02 ~ 2 重量 % の間で実験することができ、有利に約 0.2 % である。コポリマーのこの分子量および溶融粘度は触媒の量および / または還元移動剤、たとえばグリコール酸の量により制御することができる。この重合の反応温度は約 100 ~ 200°C である。最少の色形成は 140°C より下で生じ、重合速度は約 135°C で最高である。ラセミ D, L- ラクチドは 127°C で溶融するため、これは約 127°C より上の温度での重合でモノマーをポリマーに変換するのが最高である。

結晶性ポリスチレンオフセットのような実際に透明で透明な組成物が必要な場合、本発明のコポリマーは、不活性雰囲気中でその融点より上で重合させる。これは一般的に 125 ~ 150°C にある。溶融したラクチドコポリマーは、重合器から押し出され、ストランドおよびロッドにされ、急冷され、ペレット化され、ひき抜く成形および押出作業に使用するための量に貯蔵することができる。

両様に、熱成形した包装用フィルムおよび成形品の透明性は、コポリマーの融点より上の成形および押出によりおよび加工製品の急冷により達成される。その後、このコポリマーは、そのガラス転移温度より上でかつその融点より下で数時間加熱しない限り、透明

に保持される。熱成形シート、スラブ、フィルムおよび成形品の表面は、コポリマー中に単量結合度を含むことができ、これは加工製品の熱安定性を改善するが、透明性をいくらか損なう。溶剤、たとえば安息香酸ナトリウム、乳酸カルシウム等は急速に十分な結晶化度を誘導することもできる。その T_g と T_d との間でコポリマーの延伸のひかえめな量はポリマー分子の延伸を誘導し、透明性の損失を除き、物理的特性を十分に改善することができる。

異なるタイプのラクチドポリマーまたはコポリマーを配合することで物理的特性を十分に換えることができる。たとえば、高い融点のレーラクチドポリマーを低い融点のラクチドコポリマーと溶融配合することで、透明な材料を提供することができ、これは十分な透明性を保ち、十分な量およびタイプの結晶度を有する。当撰者には、成形されたフィルム中の透明性、著しい剛性、加熱歪み温度の上昇、熱加工性、および環境分解性が特徴的な組み合せであることが確認される。このように、このポリマーは、配合され、同様に成形され、延伸され、分子量により制御され、加工性における相当量のラクチドおよび最終配合熱可塑性プラスチックにおける最終特性を提供することができる。

本発明のコポリマーは、水分の存在で加水分解され、乳酸に戻る。大気および温度の存在で、加水分解は

約 12 ~ 18 ヶ月で明らかに起こる。このコポリマーは次に粘着性になり、いくらか不透明になり、著しく硬くなる。水中に浸漬する場合、このコポリマーは、その組成、分子量、周囲温度、その表面張力等の組合および特に重ねられたコポリマーの水性環境に依存して、1 ~ 4 ヶ月で明らかな加水分解効果を示す。微生物はさらに、乳酸を二酸化炭素と水とに還元することができる。大体の尺度として、このコポリマーは数か月の保存寿命を有するが、完全に壊れた場合、約 1 年の内で消滅する。

次の実施例は、本発明を説明する。例 1 B ~ 7 B において、一例の組成物が製造され評価される。先行技術との比較において、レーラクチド / D、レーラクチドコポリマーの加工性および物理的特性における明確な差があることが確認された。

例 1 B

乾燥した 500 ml の丸底フラスコ中に、レーラクチド (Purac, Inc., 三つ星等級) 160 g、およびラセミ D、レーラクチド (Purac, Inc., 三つ星等級) 40 g を詰填した。この混合物を約 1 時間 123 ~ 129°C で、栓をして、栓の入口および出口を介して遮断する窒素洗浄で加熱した。このモノマーは透明の溶融物を形成し、これをゆっくりと溶融物の回転により混合した。触媒溶液を調製し、共沸蒸留により乾燥し、

つまり、オクタン酸スズ (Polysciences, Inc.,) をトルエン 60 ml 中に溶かし、或微量の水を有する 10 ml のトルエンを、乾燥管を介して排出される Dean-Stark トランプへ導入させた。0.20 ml の量のオクタン酸スズの溶液をピペットで溶融物中に入れ、ゆっくりと混合した。窒素洗浄を続け、溶融物は次の 3 時間にわたり粘度が増大した。加熱を 123 ~ 127°C で 20 ~ 24 時間続けた。この混合物を直ちに冷却させ、フラスコを液体窒素で保護シールドを介して更に冷却した。このガラスを破壊し、タッピングによりポリマーから除去した。このコポリマーは透明で無色であり、第 1 B 図に示した一連の試験において評価された。フィルムは、次の引張試験のために、加熱された油圧プレス中で、170°C で圧縮成形した。1/8 インチの厚さのスラブはノック付アイソット、ASTM D 256 による新規試験および加熱歪み温度、ASTM D 648 のために成形された。ガラス転移温度 (T_g) および融点 (T_d 、吸熱の中心) は、示差走査熱量分析 (DSC) により評価した。

のに、いずれにせよ 170 ~ 200°C で十分に成形されなかった。頻繁に冷却の際に不透明になる。第 1 B ~ 18 図は、次に記載するように例 5 B の材料からの DSC プロットを示す。

例 2 B ~ 7 B

例 1 B の方法を繰り返すが、レーラクチド / D、レーラクチドの組合を、試験結果と共に第 1 B 図に示すように定めた。純粋なレーラクチドポリマー、例 7 B は、型中の冷却の際に頻繁に著しくひび割れするた

例1B表 レーラクチド/ラセミD, レーラクチドコポリマー		60/20	66/15	87. 6/12. 5	80/10	90/10	85/6	100/0
組成、重量比、 D, L-ラクチド/ D, L-ラクチド (ラセミ)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
引張強さ、 フィルム厚、 MIL	1.0	5	1.5	1.1	6	1.0	5	5
引張強さ、 ASTM D6882 1000psi	7. 9	6. 9	8. 3	8. 6	8. 2	9. 2	8. 0	8. 0
伸び率、% 1000psi	3. 5	5. 8	6. 0	7. 1	7. 2	5. 1	3. 0	3. 0
引張モジュラス、 1000psi (T-1000psi)	2. 89	2. 21	6. 94	2. 10	2. 68	7. 48	—	—
引張モジュラス、 1000psi (M-1000psi)	—	0. 44	0. 34	0. 31	—	0. 41	—	—
引張モジュラス、 1000psi (T, C(G))	—	—	—	—	—	—	—	—
引張モジュラス、 1000psi (T, C(G))	—	—	—	—	—	—	—	—

(a) フィルムは0. 2" /milのジョー分類、5" /minのチャート速度で引っ張られた。
(b) フィルムは0. 2" /milのジョー分類、5" /minのチャート速度で引っ張られた。
(c) 薄膜中で10%の引張速度で引張る。

で147~131°Cで2時間加熱した。この結果は第2B表に示した。

第2B表 レーラクチドBおよびD, レーラクチドコポリマーの引張特性および弾性特性

組成、重量比 D, L-ラクチド/ D, L-ラクチド (ラセミ)	70/30	60/40	20/80	0/100
引張強さ、 MIL	9. 8	10. 8	11. 8	12. 8
伸び率、% 1000psi	6. 9	6. 7	5. 8	5. 6
引張強さ、 ASTM D6318 (a)	3. 2	3. 0	2. 7	2. 8
伸び率、% 1000psi	2. 87	2. 93	2. 75	2. 78

(a) フィルムは0. 2" /milのジョー分類、5" /minのチャート速度で引っ張られた。

前記の例の結果は、一定の組成物のみが、結晶性ポリスチレンオフセットのために必要な特性を有することが示された。結晶性ポリスチレンに類似する材料のための主な必要条件は、透明性および無色性、700よりも高い引張強さ、4000000psi以上よりも高い引張モジュラス（剛性の意味）、良好な導熱性である。第3B表は結晶性ポリスチレン（OPS）およびレーラクチドB 7. 5重量%およびラセミD、レーラクチド12. 5重量%のランダムコポリマーと並べて比較して記載した。

例4Bおよび例5Bと同様に、90/10の重量比のレーラクチド/ラセミD、レーラクチドのコポリマーを調製した。乾燥した、室温洗浄した2リットルのフラスコにレーラクチド1045. 8gおよびラセミD、レーラクチド116. 4gを投入した。1. 0mlの量の無水オクタン酸スズ溶液（トルエン1mlあたり0. 2ml）を添加した。このフラスコを一晩中室温で洗浄し、次いで141°Cの浴浴中で、モノマーが溶融するまで加熱し、十分に混合し、加熱を125°Cまでゆっくりと低下させ、7. 2時間続けた。このポリマーは冷却の際にゆっくりと白色になった。ガラスから除去した後、長った角のガラス状のコポリマーを評価した。ゲル浸透クロマトグラフィーは、522000の重量平均分子量M_w、および148000の数平均分子量M_nを示した。

このラクチドポリマーのDSCは、145°Cでの強いT_mを示した、第13回参照。この結果は、ポリマーがその熱風乾燥に依存して結晶質または非晶質になることを示した。

例3B~12B

一連の組成物を、例1Bの方法を用いて押し出すが、他のL-およびラセミD、L-ラクチド比を用い、125°Cで2時間、125~147°Cで14時間、次い

第3B表 物理的特性の比較

特性	ポリ(乳酸)、第3B	結晶性ポリスチレン
引張強さ、ノット付アイソット ft-lb/in.	0. 4	0. 4
引張引張強さ、psi	8300	7400
伸び率、%	6. 0	4. 0
弾性率、psi	694000	450000
荷重型屈屈、246psi, F	(a)	200
比重	1. 25	1. 05
ロックウェル硬度	(b)	M75
ピカー軟化点、F	(c)	225
メルトフロー温度、D1238 (G)	40~46 (d)	1. 7g/10ml (e) 1. 6g/10ml (f)

(a) 热風乾燥に依存

(b) T-100°C

(c) 147°Cでフロー温度の減少

(d) 温度元により記載

(e) 実験による

例13B

例2Bのコポリマーを成形し、フィルム中に色が現れる場合、および分子量が高いままの場合、測定のために数回再成形した。この測定は、このコポリマーをリサイクルした場合に、加工プラスチックのための重要な考課である。第4B表の結果は、このコポリマーが繰り返し加熱し、成形した後でも、このコポリマーは高めた速度で繰り返し空気にさらされる事実にもかかわらず、完全に透明で無色であることを示した。

第4B表 ラクチドコポリマーの成形の結果

例番号	重量	状態	M _w 1000/s	M _w 1000/s	M _w /M _n
例1(a)	成形せず、 混合から直後	完全に透明および 無色	926	218	—
例1.3B(a)	成形した後 例2B(a)	完全に透明および 無色	301	135	2.22
例1.3B(a)	6時間の成形の 後、例2B(a)	完全に透明および 無色	137	56.7	2.42
(a) 85/15, L-ラクチド/ラセミD, L-ラクチドコポリマー (b) 167C(333F)で7分間、5mLのフィルムに圧縮成形					

例1.4B～1.6B

例2B、3Bおよび6Bのコポリマーを、約20～30mLのフィルムに圧縮成形し、加熱したインストロン試験器に置き、フィルムを83°Cで0.5インチ/分の速度でその長さで5日延伸した。フィルムをインストロンから取去する間に急速に冷却させ、約5mLの厚さが固定された。これは透明で、無色であった。引張特性は測定され、第5B表に示した。8～10回その長さで延伸した場合、このフィルムは、透明度および透明性のわずかな損失により結晶形成が明らかになった。

この結果は、著しく薄いフィルムは、結晶性ポリスチレンオフセットのための剛性および透明性を損なうことができる。このように、ポリスチレンオフセットと比較してこのラクチドコポリマーはより高密度であるにもかかわらず、この材料は合成の結晶性ポリスチ

レンに代って使用することができる。

第5B表 配向(a)後のL-ラクチド/ラセミD, L-ラクチドコポリマーの特性

組成、質量比 L-ラクチド/ D-ラクチド (ラセミ)	85/15	85/15	85/15	87.5/12.5	85/5
例番号	14B	15B	16B	17B	18B
フィルム厚さ、mL	5.6	5.0	6.5	5.0	4.0
引張強さ、 1000psi	14.0	14.7	15.0	13.0	16.0
伸び率、%	31.5	15.4	30.0	23.8	37.4
屈筋モジュラス、 1000psi	—	564	419	432	513
(a) インストロン試験器で0.5in./min.の引張速度で83°Cで、6X 回転					

例1.9B

第1B表のラクチドのコポリマーのフィルムを数か月の間水中に浸漬した。このコポリマーは約2ヶ月透明のままであった；3ヶ月後わずかな曇りが現れた。湿った空気中でかつて手で触れて濡れた状態で、インストロンデータは数か月後に强度および伸び率において顕著な現象を示したが、このフィルムは約1年間実験に変化せずに保持された。塩立地において、埋め立てられたフィルムは、成分、pH、温度、湿度、表面吸着物の割合、および塩立地の生物学的活性度に依存して、6ヶ月から2年の間に消滅する。このフィルムの全ては、滑溜な青い糸で結ばれた。

例2.0B

例5Bのラクチドコポリマー（急冷し、圧縮成形し

たフィルム）を、DSCにより試験し、130°Cの附近で2%より少ない結晶度が検出され、第8回参照。例5Bのコポリマーの1/8インチの厚さのサンプルは185Fで16時間アニールした。このサンプルは曲り、このサンプルのDSC、第10回参照、は結晶度における著しい増加を示した。このサンプルは264ps/°で90～95°Cの加熱歪み温度（HTT）を示した。アニールしない同様のサンプルは、そのTgに相応する50～55°Cの加熱歪み温度を示した。

例2.1B

乳酸カルシウム5重量%を、例5Bのラクチドコポリマーと、170°Cで5時間、加熱したガリロール中に配合した、この配合物をロールからシートとして剥がし、試験した。これは剛性で、強靭で柔軟であった。82%の光学顕微鏡は、数ミクロンから30ミクロンまでの範囲内で不均一な領域を示した。DSCは145°Cの付近で結晶度における著しい増大を示し、第11回参照、これは急冷および再加熱の際に保持される。前記の例8B、20Bおよび21Bの比較の結果は、柱がラクチドコポリマーにおいて研磨される結晶度においてより剛性しかつ有効であることを示した。柱用、たとえばカルボン酸の塩が使用され、乳酸の塩が有利である。

例2.2B

機械的搅拌機および直糸入口および出口を備えた500mLの3口の丸底フラスコ中に、L-ラクチド180.7gおよびラセミD、L-ラクチド40.2gを（両方ともBoehringer および Ingelheim、グレードS）を添加した。フラスコの内容物を直糸洗浄下で110°Cで加熱し、ラクチドを溶解させ、ポリスチレン20.1g（Amoco 83、メルトインデックス3.5g/分）を添加した。このポリスチレンは著しく溶解し、一晩中搅拌して部分的に溶解させ、一方温度を185°Cに高めた。この温度を141°Cに低下させ、無水オクタン酸スズ溶液（0.2mL/100mLエタノール）0.2mLを添加した。搅拌を止め、ラクチドを141°Cで3日間重合させた。高い融解ポリスチレンが搅拌機を止めた後に上に浮いた。低いポリラクチド相は冷却され、DSCにより試験された。このサンプルは、約35°Cの低いTgを有し、他方で明らかな融解の柱が欠けている。圧縮成形フィルムは透明で、無色で、著しく柔軟である。この結果は、ポリスチレンが、結晶度形成を完全に妨げることを示した。

特表平6-504799 (44)

例 2 3

例 8 B のラクチドコポリマーを、例 7 B において製造された L-ラクチドのホモポリマー 20 重量% と複合化した。このホモポリマーのサンプルを DSC により分析した、第 14 図参照。この配合したサンプルを DSC により試験し、59 ~ 63°C の T_g および 150 ~ 166°C の著しい T_d を有することが検出された。第 15 図参照。フィルムはプレス成形の後のその冷却温度に依存して透明からわずかに曇りが出ていた。急冷したサンプルは、約 80 ~ 90°C に加熱する際に容易に結晶化する。この結果として、この配合物の加熱温度は明らかに高い。この配合物は 80 ~ 90°C で溶けるが、非配合の 90 / 10 コポリマーと同様に熱で溶けなかった。第 6 B 表に示したような引張データは、延伸していない、圧縮成形したフィルムに照してえられ、ポリスチレンについて同様に得られたデータと比較した。

第 6 B 表 例 2 3 B のポリラクチドの配合物と結晶性ポリスチレンとの比較

	例 2 3 B (a)	結晶性ポリスチレン (b)
フィルム厚さ, mm	8	1.4
引張強さ, ASTM D 882 1000, σ psi	7.7	6.0
伸びまでの伸び率, %	6.5	3.2
屈屈モジュラス, 1000, σ psi	333	267

(a) 細かいフィルム、非配向、圧縮成形は軟体
(b) メルトインデックス 1.7

この例は、ポリスチレンと同様の有利な特性を実現するようにコポリマーの特性を改良するために、溶融配合が優れた方法であることを示した。ポリマーに配合される L-ラクチド (または D-ラクチド) に同じしてホモポリマーの量がより高ければそれだけ加熱温度は高くなるが、量よりも増大する。このようなホモポリマーの添加は、ポリスチレンに似た特性を増大させ、他方で透明性を保持する他の方法と組み合せることが可能である。

更なる例として、ポリマーから製造された延伸されたフィルムは引張特性を増大させる。8 ~ 10 回の延伸で物理的特性はいっそう増大するが、材料は脆る。延伸度は、このように、制御する必要があり、適度なポリスチレンのような特性を達成するために方法を変えて、他の特性と組み合せる必要がある。

例 2 4 B ~ 2 7 B

例 2 4 B ~ 2 7 B は遮蔽移動剤の無効された量を用いたラクチドの混合であり、分子量がグリコール酸の様な移動剤を用いて制御することができる。この結果は第 7 B 表に示した。ほぼ直線関係が、移動剤の量と、重平均分子量の逆数との間に存在する。有利な遮蔽移動剤は乳酸またはグリコール酸である。

第 7 B 表 遮蔽移動剤を用いた分子量測定

例番号	CTA の PPH (a)	Mn (b)	Mw (b)	Mw/Mn
24 B	0.22	13500	107300	8.0
25 B	0.45	12800	66700	5.2
26 B	0.90	7300	28800	4.1
27 B	1.80	4700	13000	2.9

(a) 複合配合中のラクチド 100 部あたり、グリコール酸遮蔽移動剤 (CTA) の部
(b) テトラヒドロフラン溶剤中のゲル透過クロマトグラフ、23°C、10⁴ 10⁴、10⁴、10⁴、10⁴ ml/minカラムを用いて、販売品 Mn、および重平均 Mn は単分散ポリスチレン標準と比較して計算した。

例 2 8 B

例 2 B のラクチドコポリマーの 4.0 mm の圧縮成形フィルムは、ASTM 法により、遮蔽フィルムとして評価した。このラクチドコポリマーは、二酸化炭素および酸素に対して、ポリスチレンよりも良好に遮蔽する。他のポリマーの遮蔽フィルムと比較した場合、このラクチドコポリマーは、多様な包装適用に適した遮蔽フィルムである。

第 8 B 表 例 2 8 B のガスに対する遮蔽性 (a)

二酸化炭素 (b) 基準	ラクチドコポリマー 例 2 B	結晶性 (b) ホモポリマー	ポリ (エチレン) テレフタレート	クロリド-塩化ビニルコポリマー
cc/100 in. ² / 24-hr/分子 CO ₂	32.1	900	15~25	3.8~4.4
O ₂	19.9	360	6~8	0.8~6.8

(a) ASTM D 1434-75、例 2 B は 4.0 mm の圧縮成形フィルム

(b) Modern Plastics Encyclopedia からの値

例 2 9 B

例 1 B ~ 6 B のラクチドコポリマーの 1 / 8 インチの厚さのシートを、石油エーテルと塩化メチレンとの混合液中に一塊中浸漬した。石油エーテル / 塩化メチレンの 70 / 30 ~ 60 / 40 の割合で、沸騰水に置いた場合、このコポリマーは発泡した。不規則であるが、発泡体の形成を十分には強する。

このように相容性の化学的または物理的発泡剤は、他の加工工程を用いて発泡した材料を製造するために有利に使用することができる。このような材料は、発泡スチレンが一般に使用されるようなもの (たとえば食器、包装、建材等) に有効である。たとえば、発泡剤は押出または射出成形の前に添加することができる。

例 3 0 B

市販の結晶性ポリスチレン (タイプ 201、Huntsman Chemical Corp.) と例 8 B のラクチドコポリマーの溶融粘度を比較した。ポリスチレンのメルトインデックス、ASTM D 1238 (G) は、標準の 5 kg の重量を用いて 200°C で 1.6 g / 10 分であった。ラクチドコポリマーのメルトインデックスは、同様の条件下で 4.0 ~ 4.6 g / 10 分であり、160°C でこの値は 8.0 g / 10 分であった。この溶融粘度のより詳細な比較は、インストロン毛管粘度計中で 2 つの

ポリマーの溶融粘度を算出することにより得られた。この比較結果は、第12図に示した。押出および射出成形の間に通常生じるこの剪断速度は、約100～1000逆秒である。第12図のデータの検証は、ラクチドポリマーの160°Cでの溶融粘度が、200°Cでのポリスチレンのものと著しく似ていることを示した。

前記の結果は、著しく類似した方法により、ラクチドポリマーは、ポリスチレンよりも低い温度で溶融加工することができることを示した。

例31B～34B

清浄した（再結晶し、乾燥させた）メソラクチド（メソロ、L-ラクチド）の小規模の試験重合は、ホモポリマーおよびコポリマーとして行った。この分子量は、GPCにより評価し、D、L-ラクチドの両者のものと比較した。この結果は第9B表に示した。このポリマーは溶融プレスされフィルムにされ、この物理的特性を評価し、第10B表に示したように比較した。シートの厚さおよび分子量の実験的差において、このコポリマーは実験誤差において同じであった。メソラクチドのホモポリマーはいくらか弱かった。

第10B表 ラセミD、L-ラクチドポリマーおよびコポリマーの物理的特性の比較

例番号	ポリマー組成	溶融率 100Pa	引張試験 100Pa	引張強度 kg/cm ²	引張伸び %	引張速度 m/min.	引張速度 1h./min.
31B	ラセミD、L-ラクチド	27.8	5.6	2.8	5~7	0.26	
32B	メソロ、L-ラクチド	34.5	3.8	3.6	9	0.26	
33B	ホモL-ラクチド	19.0	7.9	3.8	12~15	0.26	
34B	90/10、L-ラクチドコポリマー	32.3	8.6	4.6	4~6	0.26	
	D、L-ラクチドコポリマー						
	90/10、L-ラクチドコポリマー						

(a) 压縮形フィルム

第9B表 メソロおよびラセミDポリマーおよびコポリマーのGPC分子量の比較

例番号	組成	分子量 %	GPC x 10 ⁻³			M _w /M _n
			M _w	M _n	M _w /M _n	
31B(a)	D、L-PLA	—	—	—	—	7.6/34.1
32B	メソPLA	2.74	62.6	152	2.64	2.42
33B	90/10、L-PLA	1.67	29	142	3.01	1.67
34B(a)	90/10、L-PLA	—	91.3	201	3.50	2.20

(a) ラセミD、L-ラクチド

例35B～47B

これらの例は、一連のL/D、L-ポリラクチドコポリマー有利なコポリマー組合を示した（ラセミD、L-ラクチドはこれらの例全てに使用した）。特に重要であるのは、80/20、90/10、95/5および100/0の割合であった。それぞれのコポリマーは異なる特性を有する材料である。第11B表は、延伸していないコポリマーの熱的特性のデータを含む。ガラス転移温度T_gは、均質に分散した残留モノマーの量と共に変化する。典型的な関係は、第16図に示され、残留ラクチドはTGAにより測定され、T_gはDSCにより測定された。近い近似値に対して、T_gは、L-/D、L-ラクチドコポリマー比の全てに関する関係をたどる。80/20のコポリマーは、典型的に、56°Cのガラス転移温度を有する非晶質材料である。このコポリマーは、この熱強度が45～50°Cのレベルにあるため、市場用途は限定される。これは70°Cまでの用途において使用される柔軟のポリマーが必要である多くの包装適用のために低すぎるとみなされる。

他のコポリマーは同じかまたはわずかに高いガラス転移温度を有するが、その熱安定性を改善するために結晶化させることができる。結晶化の速度は、D、L-含量が減少するにつれてより分子量が減少するにつれて増大する。熱的特性の観点からだけでは、10

0%のポリ(レーラクチド)ポリマーがもっとも望ましい。しかし、他の特性、たとえば成形および押出造形品への加工性、低い温度で、低い粘度および色形成、反応器からの排出の阻力および透明性の理由で、有利な割合は前記したように85/15~95/5である。

第11B表 ラクチドコポリマーの熱的特性的要約

例番号	コポリマー 割合	ガラス転移温度 °C	融点 °C
35B	80/20	56	--
36B	90/10	55	150
37B	85/5	59	164
38B	100/0	63	178

それぞれのコポリマーから押し出されたシートの機械特性は、コポリマーの割合に依存していくらか異なる。第12B表は、押し出されかつ3×2軸延伸シートに関して得られたデータをまとめた。この二軸延伸シートはアニーリングの間に結晶成長により非晶質またはセミ結晶質であることができる。このアニールしたシートは、約110°Cのアニール温度まで熱的に安定性であることが確認された。

80/20のコポリマーはアニールの際に結晶化しないため、いずれにせよそのガラス転移温度より上で加熱された場合、熱変形を生じる。延伸はその室温機

械特性を著しく高いレベルまで増大させる。

90/10のコポリマーは、両方のアニールおよび延伸から、たいていの特性において増大させることを示す。この延伸およびアニールしたシートは、80/20のコポリマーのものとほとんど同じ機械特性を有する。

延伸していない95/5のコポリマーの機械特性に関する有効なデータは、実験誤差においてこれは90/10のコポリマーとはほぼ同様の強度であることを示す。たとえば例4B、5B、および6Bに比較される。95/5の延伸したコポリマーの機械特性は80/20のコポリマーまたは90/10コポリマーのものと同様に再現性でない。しかし、これらはたいていの適用に許容できると考えられる。機械特性における低下の原因は、延伸シートにおいて見られる多数の微細な欠陥が原因である。この欠陥の原因は解明されていないが、この材料は結晶化の際に容易にひび割れることが公知である。

Boehringer Ingelheimのポリ(レーラクチド)、Eosomer L214との比較のために、Mw 800000を有するポリマーを例38Bおよび47Bとして示した。このポリマーの引張強さは、試験したコポリマーのものから著しく異なるが、接線モジュラスはかなり高い；しかし、表中に用いられた値は、他の例を評価するために用いた試験から実施された値としてではなく

い。

第12B表 ラクチドコポリマーの機械的特性的要約

例番号	コポリマー 割合	モルホロジー	工程	引張強さ psi	接線モジュラス psi	伸び率 %
39B	80/20	A	E	7800	305000	5.7
40B	80/20	A	O-3x 12200	427000	18.2	
41B	90/10	A	E	8000	150000	5.0
42B	90/10	C	E	8500	188000	4.6
43B	90/10	A	O-3x 11700	494000	41.2	
44B	90/10	C	O-3x 10200	401000	20.7	
45B	95/5	A	O-3x 9900	273000	56.5	
46B	95/5	C	O-3x 8800	245000	68.0	
47B	100/0	C	M	9400	580000	--

A=非晶質
C=結晶質
E=押出
M=成形
O=融成

90/10、95/5、および100/0のコポリマーの流動分析は、コポリマー比の流動特性への効果を試験するために行われた。コポリマーよりも高い融点を有するために、100/0ポリマーは、他の2つの材料よりも高い温度で加工した。約200000のMwの純粋なポリ(レーラクチド)は、100000のポアズより下のゼロ剪断溶融粘度を有するため200°Cに加熱される。200000のMwを有する95/5コポリマーおよび90/10コポリマーの比較により、それぞれ175°Cおよび160°Cで100000ポアズのゼロ剪断粘度を有する。

例48B~56B

加工助剤(可塑剤)は、押出および配合の際に変色を防ぐために必要である。純粋なポリ(乳酸)は実際に、二軸スクリュー押出機の高剪断帯域に置かれた作業により加熱することができる。押出機は350°Fに置かれ、押出物の褐色化のためこの内部温度が380°Fまたはそれ以上まで上昇するために、高い分子量のポリ(ラクチド)に関して加工助剤なしで作業される。高剪断押出機のため、これはポリマー中に均質混合した約5%のラクチドの使用は妨げることができた。これは加工助剤が変色を防ぐための潤滑剤として作用すると考えられる。他の加工助剤、たとえば乳酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウムおよび安息香酸ナトリウムが有効である。生じた結果は第13B表に示した。当業者にとって、加工助剤の正確な量はポリ(乳酸)の分子量および用いられる剪断混合の量に依存することが明らかである。

例53Bおよび54Bは、配合の間にわずかに熱分解するために変色した。加工助剤(可塑剤)としてラクチドを用いる前記の例について、無色の生成物を得るために、約5%のラクチドが最少の加工助剤として必要である。他の加工助剤たとえば安息香酸ナトリウムおよび乳酸カルシウムは、より少ない量でもいいいた場合に、無色の押出物が得られることが示される。

第138表 加工助剤の使用

例	コポリマー(a) 組成	加工助剤 タイプ	溶融範囲(b) 温度 F	排出物の色
				重量%
48B	95/5	ラクチド	15.5	391 黒色
49B	90/10	ラクチド	15.0	381 黒色
50B	80/10	ラクチド	12.4	385 黒色
51B	92.5/7.5	ラクチド	8.1	374 黒色
52B	90/10	ラクチド	6.5(c)	381 黒色
53B	90/10	ラクチド	4.8	380 わずかに褐色
54B	90/10	ラクチド	3.4	404 黒色
55B	90/10	ラクチド	2.0	378 黒色
56B	90/10	乳酸 カルシウム	2.0	384 黒色

(a) モノマー組合: レーラセミロ、レーラクチド

(b) 二輪スクリュー押出機中の高質率領域の温度

例 57 B

例 57 B ～ 75 B は、柔軟性および透明性を得るために、急冷に因するラクチドの均質混合を図示する。さらに、このポリマーは加熱温度に対する安定性の改善のためにアニールすることができる。

ポリ(レーラクチド)は前記した方法により製造することができる。このように、3回再結晶させ、完全に乾燥させたレーラクチド 300 g を、油深を、火炎乾燥し、アルゴン冷却した 500 ml の丸底フラスコに入れた。このフラスコをゴム隔壁および遮熱的アルゴン洗浄を行う注入針入口および出口をはめ込んだ。オクタン酸スズ溶液を、トルエン 110 ml 中 20 g を溶解させ、あらかじめ分子網で乾燥させ、次いで浴液の共沸乾燥によりトルエン 10 ml を蒸留すること

により製造した。最終濃度はトルエン中 0.2 g/ml のオクタン酸スズであった。0.3 ml の量を隔壁を介してレーラクチドに注入した。このフラスコおよび内容物を、150°C の浴槽に置き、溶融した場合、均質な混合物を得るために激しく回転させた。アルゴン洗浄を経け、熱電対を隔壁を介して浴槽物中にはの込んだ。浴槽物は 143°C であった。浴槽の温度は 200°C に上昇させ、加熱およびわずかな洗浄を 20 時間続けた。浴槽物の温度を、加熱の最初の 2 時間に 170 ～ 174°C に上昇させた。最終的温度は 170°C であった。20 時間加熱した後、フラスコを空气中で室温まで冷却し、固体のポリマーは透明であった。

ガラスから蒸離させるために、フラスコをドライアイスで冷却させてポリマーを取り出した。残留モノマーは熱重量分析により分析し、分子量はゲル浸透クロマトグラフィーにより分析した。示差走査熱量分析は、53 度でのガラス転移温度 (Tg) を示し、約 170 および 190°C でピークを有する吸熱の 2 つの吸点を示した。ゲル浸透クロマトグラフィー分子量: M_n = 128000; M_w = 268000; M_z = 462000; M_w/M_n = 2.08。熱重量分析による残留モノマーは 2.3% (例 57 B、第 14 B 表)。この実験はレーラクチドが融点より上、またはその附近で重合することができ、この生成物は透明でより非晶質に富む。

例 58 B

例 57 B と同様の方法により、レーラクチド 104.0 g を、オクタン酸スズ熱浴浴液 0.10 ml を用いて重合させた。しかし、反応温度は 72 時間で 155 ～ 165°C であった。このポリマー (第 14 B 表の例 58 B) を成形の間にゆっくりと結晶させ、これは反応温度または高温で白色の不透明の固体であった。このサンプルは前記の実験において成形したものよりも小さいためにこのポリマーはより急速に冷却されるが、透明な固体を得るために急冷していない。例 57 B と比較して、このポリ(レーラクチド)はより低い温度で結晶化および不透明になることができ、このように可塑剤の均質な分散が形成されない。

この温度は、重合発熱を考慮するために、多くの実験においてゆっくりと上昇する。この反応温度は、実際にモノマーからポリマーへの変換のために、少なくとも 170 ～ 175°C に達しなければならず、他方ではこのポリ(レーラクチド)は結晶化し、再溶融しない。

例 60 B ～ 66 B において、レーラクチドの重合を繰り返すが、異なる残留モノマー含量および結晶度を有するポリ(レーラクチド)を得るために条件を変えた。この結果は第 11 B 表に記載し、生成物を浴槽物から急冷する場合に柔軟性および剛性が得られること

が示され、これは室温で透明で、約 10% 以上の残留ラクチドを含有する。レーラクチドホモポリマーは浴槽物で重合させて、均一で均質な可塑化特性の証明として透明な材料にしなければならない。ポリ(レーラクチド)を重合の際に結晶化させる場合、その重合温度がポリマーの融点よりも十分に低いため、残留モノマーは可塑剤として長く作用しない。このポリマーが室温への冷却の際に結晶する場合、これはその可塑性も失われる。高めた温度でのアニールは結晶度を非晶質サンプルに回復させる。

特表平6-504799 (48)

第148章 レーラクナドの宣言

例番号	触媒量 ppm	温度 C	時間 h	ポリマー 状態	透光モード %	試験サイズ g
57B	0.02	156~201(a) 150~174(b)	2.0	無色透明、 硬質、ガラス状	2.30	300
58B	0.02	155~165	7.2	結晶性、不透明、 硬質、脆い	--	104
59B	0.005	120~200(a) 111~200(b)	2.4	結晶性、不透明、 硬質、脆い	--	100
60B	0.02	135~145(a) 135~152(b)	2.2	結晶性(d)、不透明、 硬質、脆い	1.1	500
61B	0.02	117~185(a) 120~175(a,b)	2.4	結晶性、不透明、 硬質、脆い	1.74	100
62B	0.02	160~170(a)	8	結晶性、不透明、 硬質、脆い	2.18	2000
63B	0.02	145(a) 137~144(b)	1.5	結晶性、不透明、 硬質、脆い	3.6	25
64B	0.0553	180(a)	0.3	透明、柔軟、 吸水性	10.1	25
65B	0.0553	160~215(b)	0.3	透明、透明、ポリ マーの端部を除き 柔軟	22.9	25
66B	0.02	185~193(a) 147~200(b)	0.28	結晶性(d)、 不透明、硬質、脆い	52.5	25
		145(a) 150~133(b)	2.75			

(a) 溶浴温度
 (b) ポリマー溶融温度
 (c) このポリマーは温度が上昇するにつれて160~169で結晶化し、再度溶融しなかった。
 (d) 透明度は透明；冷却により結晶化

二二二四二 久名ナドボリヤニの遺稿集

第15B表 ラクチドポリマーの透析法						
別番号	L ₂ ラクチド D,L- ₁	温度 ℃(N)	時間 h	O/T(%)	GPC Mr	残留モノマー %
67B 96/5	145~160	87	SO	385000	2.64	
68B 100	135~152	22	O	322000	1.1	
69B 90/10	150~167	45	T	821000	4.95	
70B 90/10	150~170	48	T	278000	1.37	
71B 80/20	135~175(c)	23	T	--	--	--

(a) 溶融温度(融点温度)
 (b) ポリマーの空冷後の不透明度/透明度(0/T)：不透明(0)；わずかに不透明(SO)；透明(T)
 (c) 1種固形度

金工の日　　ヒラクチドはラセミである。

ラクチドポリマーのすべては容易に熱成形され、つまらなくなるまで輻射ヒーターにより加熱し

た場合、これらは複雑な型に吸い込まれ、これら全ては容易に型のパターンを形成する。しかし、ポリ(L-ラクチド)は冷却の際に部分的に壊る。95/5、および80/20のコポリマーは、その熱成形の間に完全に透明で、透明である。

例 7.2.B

例 57 B からのボリ（レーラクチド）を溶融させ、開放 2 本ロールミルで 375 F (190 C) で 5 分間混合し、次いで 375 C で 2 分間圧縮成形し、次いで約 30 秒で室温に空気急冷した。両方の 7-および 20 mil の厚さのフィルムを製造した。両方とも長引または不透明の抵抗を除き、透明で、透明であった。フィルム中の残置モノマーは 0.79 % であった。フィルムは著しく剛性である。

6738

この実験を繰り返すが、四神を5分に代り10分間続けた。このフィルムを再び熱重量分析により分析し、0.38%のラクチドを有することが検出された。このフィルムは透明、透明および剛性であった。

例 7-4 B

練りロールしたポリマーを圧縮成形して $1/4 \times 1/2 \times 1$ インチのブラックにした。このブラックは、

圧縮機中で圧縮器に冷却水を回すことにより冷却する
ために5~10分を必要とした。このブラックは、透
明な先端のエッジを除き白色、不透明、結晶性であつ
た。

前記の例72B～74Bは、透明性にするためにボリ（レーラクチド）のフィルムを急冷することを図示した。更にゆっくりと冷却した場合、これらは結晶化し、その透明性を失う。

本明細書中で使用するような急冷とは、ポリマーの著しい結晶化を防ぐために温度を急速に低下させるることを指す。ポリマーの結晶化は、完全に行われるまで数分～数時間が必要な緩慢な工程である。所定の場合に、しばらくの間にこの分子をそれ自体著しい結晶格子へと並列させることができるために、温度はガラス転移温度、 T_g より上で保持される。これをアニールという。非晶質溶融物から急冷した場合、このポリマーは必要とされる時間を有しておらず、著しく非晶質のままである。急冷のための必要な時間はサンプルの厚さ、その分子量、溶融粘度、組成およびその T_g に依存し、ガラス状の状態として固まる。溶融粘度 η および T_g は可塑化および有機に急冷により低下される。厚フィルムは、高い表面積対容積比のために明らかに著しく急速に冷え、一方で、成形品はより厚さが大きくおよび成型の前に熱い型中で過ごす時間が長いためによりゆっくりと冷える。たとえばポリ(レーラクテ

ド) の規則的構造のものは、コポリマーのようなランダム構造のものよりもより急速に昇温し、より急速に結晶化する。

ポリラクチドに関して、融点は、レーラクチド含量およびさらに構造の規則性に依存して、約150~190°Cである。多様なしきとD,Lのホモポリマーおよびコポリマーを含めた全てのポリラクチドのTgは60°Cである。このTgは、球晶ラクチドがポリマーと共に均質に分散している場合に低下する。非晶質状態への急冷は、ポリマーまたはコポリマーが非晶質溶融物の形でその溶融状態からそのTgより下の温度に急速に冷却される。球晶結晶度を発展させることができ、この結晶がサブミクロンからミクロンサイズの範囲である。後者は容易に分散し、ポリマーサンプルは不透明になる。この結晶形は加熱歪みに対する安定性を改善する。この球晶結晶度は、微結晶が非晶質区域により分けられているため、しばしば短範囲規則性-長範囲不規則性 (short range order-long range disorder) と呼ばれる。しかし、この微結晶は、既に柔軟として作用し、Tgより上でのしかしその融点より下での寸法安定性を保持する。もう一つの加熱歪みに対する安定性は、非晶質ポリマーをそのTgより上の温度であるがその融点よりも下で延伸させることにより得ることができる。ポリマー分子は、長範囲延伸を与えるために延伸され、次いで延伸を完全にする

ためにヒートセットする、つまりしばらくアニールを行う。非晶質ポリマーはそれにより結晶化し、異なる規則になる、これは長範囲規則性-短範囲不規則性と呼ばれる。透明性および加熱歪み安定性は有利になる。

詳細な説明は、たとえば "Structural Polymer Properties" Robert J. Samuels, Wiley Publications, N.Y., NY 1974の文献を参照することができる。

D,L-ラクチドとして、コモノマーとして導入され、急冷は透明性を保持するために通常の冷却により置き換えることができる。球晶結晶度は、アニーリングによりこのフィルム中に導入することができ、10.0%ラクチドポリマーは結晶化が最も遅いものである。透明性が必要でない場合、より高いレーラクチドポリマーをアニールし、その加熱歪みに対する耐性を著しく改善することができる。通常、結晶性ポリスチレンオフセットのように透明性は必要であるため、このタイプの不透明の結晶度を回復するために十分に注意しなければならない。

例75B

このポリ(レーラクチド)フィルムサンプルは、240°F (115°C) でホットプレーと上でアニールされる。このフィルムは約1分間で巻り、約2分間で完全に巻いた。比較のために、90/10のL/D,L

ーラクチドコポリマーフィルムは、巻らせるために10分必要であり、完全に巻らせるために15分必要である。オープン中に1つの端により水平に吊し、温度をゆっくりと上昇させた場合、295°F (146°C) までまっすぐのままであるアニールしたポリ(レーラクチド)サンプルが得られた。このアニールした90/10コポリマーは185°F (85°C) の温度で曲がった。この結果はポリラクチドの結晶化度の量が高めた温度で、十分にそのTgより上の温度まで形状安定性を増大することができる。

例76B~79B

次の例は、配合の間のラクチドの添加の有利な効果を示した。この例は改質剤としてのラクチドなしで、ラクチドポリマーが配合の間に分解することが示される。ラクチドの添加により、両方の変色および分子量の減少は、配合の間に妨げられるか、実際には減少する。

このように、例76Bにおいて、SnCl₄·2H₂O 0.02pphを用いた前記の方法により前記のように製造された90/10, L-/D, L-ラクチドコポリマーを、粉碎し、5%のラクチドを添加して、二輪スクリュー配合機からベレットに押出成形した。押出機のこの溶融帶域温度は390°Fに上昇し、ポリマーは変色し、改平均分子量 (M_w) ゲル浸透ク

ロマトグラフィーによる) は約40%減少した。この結果は、不十分なラクチドが著しく高いM_wのコポリマーに対して添加されたことを示した。この結果は、例76B表に示した。この配合物からのベレットは、さらに10%のラクチドを添加して再配合させた(例78B)。この溶融帶域温度は375°Fであり、この結果ははるかによりよかつた: さらに、変色は生じず、分子量はわずかに減少したかまたは実験誤差内であり、無害な組成物が得られた。

例76B表 配合の間の改質剤としてのラクチドの効果

例番号	配合比		ラクチド(D) 質量%
	色	Mw(a)	
76B 明黄色	513	2.15	0.78
77B 明黄色	278	1.80	1.37
配合比		ラクチド(D) 質量%	
76B 暗黄色	322	2.05	5.56(c)
77B 黄色	184	1.90	2.26
78B 暗黄色	307	2.00	14.4(d)
79B 黑色(e)	234	1.99	14.6

(a) GPCは1.0⁻²

(b) 分子量分析による、200°Cで

(c) 配合の間に5重量%のラクチドを添加

(d) 配合の間にさらに10重量%のラクチドを添加

(e) 塗装フィルム

確認のために、第2の配合および押出はラクチド改質剤のためにおよび減少する分子量のためになく加工され、他の配合(例77)は、90/10, L-/D, L-ラクチドの同じM_wコポリマーを用いて開始した。

特表平6-504799(50)

この場合、ラクチドは配合の際に添加されなかった。この溶融帯域温度は382°Fであり、コポリマーは変色し、Mwは約6.6%減少した。付加的に、さらに5%以上のトルクが、ラクチドを添加したMw3220.0のものと比較して、Mw2780.0の混合物を配合するために必要であった。

ラクチドを用いて2回配合した後で、例78Bは熱重量分析により分析され、14.4%のラクチド含量を有することが示された。この例78Bの材料は、例79Bにおいて、Haake-Brabender押出機の方法により、薄色のフィルムに変換された。この組成物の薄いフィルムは、無色、高い透明性、および著しく柔軟性、フィルムは、無色、高い透明性、および著しく柔軟性、例60B～64Bにおいて示されたように伸長性であつた。ゲル渗透クロマトグラフィーによるMwは324000であった（配合および押出の前のMw=3071）。この可塑化された材料のTgは42°Cであり、示差走査熱量法は、約138°Cで溶融する著しく少量の結晶化度を示した。存在するラクチドの量は、熱重量分析により測定して、14.6%である。

例82Bでは、90/10、L-ラセミD、L-ラクチドの対照コポリマーが、熱重量分析により分析され、6.74%のラクチドを示した。例83Bにおいて、これをオリゴマーのポリ(メチルラクテート)(Me11a)30重量%と混合し、これはオートクレーブ中で210°Cで3時間(S)～メチルラクテート2500gを加熱し、次いで、Me11aを捕集し、81～85°C/1.25torrで分別蒸留した。この混合物を、約350°Fで開放2本ロールミルで溶融の混合物を、約350°Fで開放2本ロールミルで溶融配合した。この配合物を、約350°Fでプレス加工機の中で圧縮成形し、透明で柔軟なフィルムにした。この引張特性を、Me11aの添加の前および後で測定し、第17B表に記載した。ガラス転移温度(Tg)は、Me11a可塑剤により減少した。

例84Bにおいて、90/10、L-ラセミD、L-ラクチドコポリマーは、L-ラクチド含量を20重量%に調整するため、二輪スクリュー押出機中で、添加されたL-ラクチドと一緒に溶融配合した。この配合物をさらに、オリゴマーのポリ(乳酸エチル)(E11a)(例85B)およびMe11a(例86B)と混合した。これらの配合物の特性も、第17B表に記載した。

例80Bおよび81B

配合されたポリラクチド、例76Bおよび77Bは相互に、二輪スクリュー配合機中で、ラクチドレベルが約20%に増加するまで、別のラクチドと共に混合した。この配合温度は347°F(175°C)で、前記の375～385°Fから著しく減少した。この配合はさらに変色せずに円滑に行われた。

前記の結果は、変成剤として添加したラクチドの有利な効果が明らかに示された。配合物の配合のために必要なトルク、変色、および作業温度は、ラクチドを添加した場合減少した。可塑化の更なる証明は、低下したTgにおいて、および組成物の柔軟性において示される。さらに、分子量の減少は回復され、安定な組成物が得られる。当量者にとって、推奨されるラクチドの量は、必要な可塑化の所要の量、使用される配合機のタイプおよびポリラクチドの分子量を含めた多くの因子に依存することは明らかである。

例82B～86B

この例は、ポリ(乳酸)のオリゴマーのエステルを用いた可塑化を示す。90/10、L-ラセミD、L-ラクチドのコポリマーは、添加されたラクチド、オリゴマー/乳酸のエステル、およびこれらの混合物と共に溶融配合した。これらは引張特性および熱的特性により特性決定された。

第17B表 乳酸のオリゴマーのエステルを用いて可塑化したポリラクチド(a)の特性

例番号	可塑剤	弾性率 psi	破壊強度 psi	破壊回数 %	Tg(b)	Td(c)
82B	L-ラクチド67.4%(d)	370000	6903	2	51	141
83B	L-ラクチド67.4%(d) およびMe11a(e)30%	154000	2012	100	30	141
84B	L-ラクチド20%	101000	2637	278	--	--
85B	L-ラクチド20%および E11a(f)30%	7316	2561	339	--	--
86B	L-ラクチド20%および Me11a(g)	3620	495	63	--	--

(a) 90/10、L-ラセミD、L-ラクチドコポリマー

(b) ガラス転移温度

(c) 燃焼温度

(d) 热重量分析による分析

(e) メチルラクチドオリゴマー

(f) エチルラクチドオリゴマー

(g) エチルラセミD

例87B～89B

これらの例はポリラクチドコポリマーの射出成形およびその加熱歪み温度を高めるための方法を示した。90/10、L-ラセミD、L-ラクチドコポリマー(強度モノマー約1.3重量%)を、7.5トンの継続力および6オンスの最大射出能力を有するNew Britain射出成形機で射出成形した。標準ASTM D-638引張試験片をその運転の間に成形した。成形条件を条件の範囲にわたり変化させた。350000の重量平均分子量を有するポリマーは、約165～200°Cの間の溶融温度で十分に成形することができる。低い分子量を有するポリマーは容易に成形される。この溶融物の温度は約23～約85°Cの間の範囲にあり、充填の後であるが突き出しの前のポリマーが型中に保持される時間は、約1.0秒から約2分の間で変動する。

1重量%の濃度での乳酸カルシウムを、射出成形の前にポリマー中に配合した。これは結晶化の速度を高めるための核形成部分を提供した。射出成形部品中の結晶化は、このポリマーの加熱歪み温度を高めるために望ましかった。

たとえば、核形成した90/10コポリマーの成形された部品は、約110°Cの金属プレート中で、約30秒から約4分の間の時間でアニールした。結晶の存在および度合のためアニールした部品のDSC曲線を試験した後、ポリマーが110°Cの恒温槽と接触した場合、完全な結晶化が発達するつために1~2分間のアニール時間が必要であることが判明した。射出成形サンプルの機械的特性は、第18B表に示された。この表は、アニーリングが加熱歪み温度に影響を及ぼすが、强度、モジュラスまたは破断点伸びに著しく影響しないことが示された。この表中に記載されたこの加熱歪み温度は、264psiの負荷下で得られた。加熱歪み温度の測定のために66psiの条件を使用した場合、アニールされたサンプルに対して観察されたこの増大は同様により大きくなる。

第18B表 射出成形ポリラクチドの機械的特性

例番号	工程	強度 psi	モジュラス psi	伸び率 %	HDT C	配合(%)		引張強さ psi	1%引張 モジュラス psi	破断強度 % 264psi	HDT C	アイソット ft-lb/in.
						90/10 I	L-PLA I					
87B	射出	5600	230000	6	46							
88B	射出/アニール	8700	258000	4	57							

例93B~109B

注: 例93B~109Bは、第20ABおよび20BB表に記載し、これは文部省の一般的な第1の規格の第15A表および15B表中の例65~81と同様の情報を有している。この情報は、文部省の第2の一般的な規格についてこれらの例を検討するために便宜のために繰り返した。

比較例93~109Bは、特許文献から選択され、これは本発明の材料における結果とともに載った条件が与えられる。これらの特許において製造された材料は完全に特性を示されておらず、この実験例のより完全な特性決定を必要とし、本発明の材料がまったく断然であることを示すために意味のあるサンプルを提供した。

本発明に開示して、サンプルは、約0.1~6.0重量%の残留ラクチドまたは乳酸含量を有し、さらに、ラクチドまたは乳酸がポリマー中に均質に分散するようにする。この結果は明らかなるカテゴリーに位置する。このように、32000より下の数平均分子量M_nを有する生成物は、本発明において必要な物理的特性を有していないかった。実際に、このような低いM_n生成物からのフィルムは引張測定のために適うたには適さない。

ここでの開示から、乳酸、ラクチドまたはラクチドまたは乳酸のオリゴマーまたは乳酸の低分子量が可塑性

乳酸カルシウムで核形成されたポリマーは、約2分間の滞留時間で約85°Cに保持した型で射出成形した。この条件は、サンプル中に完全な結晶度を発展させるために不十分であった。この成形加熱系は、型中で、85°Cより高い温度で、さらに有利に約110~約135°Cの間でアニーリングを提供するために改良された。

サンプルは、90/10、L-/ラセミD、L-ラクチドコポリマーおよび溶剤として約20重量%のポリ(L-ラクチド)の溶融配合物を用いて射出成形した。この結果は第19B表に示した。この射出成形試験片は、優れた強度、剛性、および衝撃強度と共に成形された。第19B表中に示したこの加熱歪み温度は、アニーリングにより改善することができる。

第19B表 射出成形した生分解性ポリマーの特性

例番号	配合(%)	引張強さ psi	1%引張 モジュラス psi	破断強度 % 264psi	HDT C	アイソット ft-lb/in.
89B	95 5	8245	227440	7	115	0.34
90B	90 10	8325	231750	7	117	0.34
91B	85 15	8631	230150	7	116	0.35
92B	80 20	8615	228840	6	117	0.35

(a) 90/10-90/10-L-/ラセミD、L-ラクチドコポリマー:
L-PLA=100%L-ラクチドポリマー

および本発明の利点を提供するために存在しなければならないことは明らかである。この可塑剤は、約0.1~1.0重量%より多く約1.0重量%までの量で存在しなければならない。このように、可塑剤が均質に分散し、有効に混合された場合、この組成物は実際には透明である。この乳酸、ラクチド、オリゴマーまたはオリゴマーフィルムの不均一領域サイズは、十分に小さく、一般に1ミクロンより小さく、その結果、これは散乱光よりも長くなく、すなわち、これは均質に分散している。通常、白色不透明サンプルは、試験条件下でそれが結晶化しているために常に硬質である。結晶化はポリマー材料からラクチドを圧迫し、硬質で合成の組成物が生じ、これはモノマーおよびポリマーの粗面混合物である。これは、示差走査熱分析(DSC)からも明らかである。分離したモノマーのラクチドは、95~100°Cでの異なる融点でそれ自体明らかであり、それに対して、十分に可塑化されたサンプルは異なるモノマー融点を示さない。

特に重要な点は、引用された特許はしばしばL-ラクチドホモポリマー(第20AB表および第20BB表において100%L-)を固定していることである。L-ラクチドのこのホモポリマーはその高い融点のために容易に結晶化する。低い反応温度ではこのホモポリマーはモノマーの評価可能な品質を保持することができるが、この組成物は重合の間に固まってしまう。

特表平6-504799 (52)

高い反応温度では、レーラクチドは急速に重合してしまい、生成物中に実際にモノマーを残して重合を停止させるのが著しく困難である。

第20AB表および第20BB表に記載された結果を調査して、これらの比較例は、低い残留モノマーを有する生成物が得られるか、またはその色、不透明性および結晶性により示されるように均質に分散していない残留ラクチドを有する生成物が得られることが示された。このように、例94B (Schneiderの作業と著しく類似) は、残留ラクチドが得られないが、一方、例97Bは4.6重量%の残留ラクチドを有し、両方は色違いの生成物であった。もっとも公知の実験室技術は、通常の成功を有する方法作業を得るよう、歴史的観点 (たとえば、モノマー純度) から、このようないくつかの例に因して、脚注に記載された方法に付加される。ガラス状かまたは硬質の、結晶性の不透明な生成物が得られた。触媒としてスズ化合物を用いた例だけは多くの包装用の適用のために受け入れることができたことを記載する。

特に、米国特許第2758987号および米国特許第4137921号明細書の方法が本発明の材料を提供することが判明した。この確認のために、これは例94Bおよび97Bに示したようにこの詳細な顯示に因して前記した例を行なう必要がある。この方法の正確な模倣に従った製造が有利である。熱重量分析は、前

記の製造、例94Bに対する残留ラクチドが0.0%であることを示した。このポリマーは明黄色であり、検出可能な残留ラクチドを有しておらず、本発明のこの組成物は無色で、溶融加工の間の色形成を妨げる加工助剤として少量のラクチド含量を含有する。

有色の生成物は例97Bの顯示を繰り返して得られた。残留モノマーはラクチド4.6%として分析された。この材料は、恐らく高い温度のために明黄色であり、これはラクチドポリマー、ジオキサン溶浴およびオクタン酸スズを有する有色生成物が製造される。

第20AB表 ラクチドの重合の促進する技術

例号	特許	例 ラクチドモノマー (s)	触媒 pph	重合	
				タイプ	温度°C 時間
93B	2758987	1 L-	PbO	0.30	150 42
94B	2758987	3 50/50 L-/D, L	PbO	3.00	150 89
95B	3982543	3 L-	PbO	0.30	150 31
96B	DD14548	2 L-	SnO(w)	0.009	193 3
97B	4137921	4 90/10 L-/D, L	Sn(Oct)	0.0553	180 0.33
98B	GB755447	4 D, L	GA/		180 0.33
99B	GB755447	2 D, L	ジオキサン(b)		210 0.33
100B	GB755447	6 D, L	ZnO(d)	0.02	150 24
			Zn粉末(d)	0.02	140 25.5
			Zn	0.02	140 2
			カーボネート		150 3
			ヒドロキシド(c)		
101B	CA932382	1 D, L	テトラエ	0.02	165 20
			ニルTin		
102B	CA9723245	1, 7 L-	Et, Zn	0.167	105~ 2
		& 8			110
103B	DE946664	2 D, L(e)	ZnCl ₂	0.25	140 48
104B	DE1112293	1 L-	Sn	Snとして	
			ステアレート	0.0087	205~ 0.5
					210
105B	2951828-1	L-(f)	SnCl ₂	0.30	160 5
			糊糊液(g)		
106B	3268487	2 D, L	トリス(2-エトキシ)アミン	0.88	80 24
107B	EP App. 108635(1994): ポリマー-8 4550449; 4539981	6 L-	Sn(Oct)	0.00108	165 93
108B	4539981 ポリマー 4550449	L-	Sn(Oct)	0.00119	136 64
					-139
109B	4539981 ポリマー 37	L-	Sn(Oct)	0.00324	115 64.5

(a) 配合が8.8%の乳酸の0.75pphを添加により変化するまで反応しない。生成物は白色、不透明。著しく硬質となり難燃。

(b) ナンブルは140°C。その後、溶剤の除去のため60°Cの真空オーブン中で5分間で硬化。

(c) ナンブルは溶剤の除去のため60°Cの真空オーブン中で一晩中で硬化。

(d) 透明。著しく剛直となり難燃。

(e) T_gは17.1°Cで得られる。著しく高い分子量。

(f) T_gは28.0°Cで得られる。著しく高い分子量。

(g) KOH 5.17pphを含有するジオキサン中: 重合しない。

第20BB表 ラクチドの重合に適用する技術

例号	残留モノマー %	GPC × 10 ⁻³			Mw/Mn	重合の状態
		Mn	Mw	Mz		
93B	0	254	454	717	1.79	明黄色、結晶性、不透明
94B	0	97	187	322	1.94	明黄色、透明
95B	0, 85	95	195	325	2.06	部分的不透明、結晶性、部分的に透明
96B	17.5(a)	5	7	9	1.47	白色、結晶性、不透明
	7.1; 7.7		8	10	1.25	
97B	4.6	116	218	356	1.88	明黄色、透明
98B	47.7	--	--	--	--	白色、結晶性 (モノマー)、不透明
99B	65.3	--	--	--	--	白色、結晶性 (モノマー)、不透明
100B	79.6	--	--	--	--	白色、結晶性 (モノマー)、不透明
101B	1.4	116	214	340	1.84	黄色、透明
102B	1.9	80	150	235	1.87	オレンジ、結晶性、不透明
103B	5.4(f)	164	377	657	2.3	透明、結晶性
	2.5; 1.9(g)	307	527	808	1.72	
104B	43.3	30	35	41	1.17	透明、結晶性、不透明
105B	8.6; 9.6	219	343	507	1.57	全て結晶性モノマー
106B	100	--	--	--	--	白色、結晶性、不透明
107B	5.0	14	26	35	1.88	透明、結晶性、不透明
108B	20.2(l)	14	26	35	1.82	透明がいくらか透明
			1000000	より大きい		
109B	32.2(w)		1000000	より大きい		白色、結晶性、不透明

(i) ナンブルは140°C。その後、溶剤の除去のため60°Cの真空オーブン中で5分間で硬化。

(j) ナンブルは溶剤の除去のため60°Cの真空オーブン中で一晩中で硬化。

(k) 透明。著しく剛直となり難燃。

(l) T_gは17.1°Cで得られる。著しく高い分子量。

(m) T_gは28.0°Cで得られる。著しく高い分子量。

ロが450～10000の間の重数をもつ組成物は、強度および溶融加工性との間で良好のバランスを有しており、有利である。モノマーが可塑剤として選択される場合、独自の組成物は、この組成物中でポリラクチドを得るために使用されるものと立体化学的に異なるモノマーの添加により得ることができる。同時に、ポリマーの重合の間に得られるものと立体化学的に異なるモノマーの添加は、独自の製品を提供する。ここで示されたように、この製品は着色剤の不在で黒色である。有色生成物は、不活性雰囲気中で、有利に140°C以下で重合を行うことにより、および前記したような組成物中の可塑剤の適当な選択により得ることができる。溶融加工の間に、十分な量の可塑剤は、変色および分子量の減少を防ぐために均質に混合される。前記の処理の多様な組み合せは、本発明の開示により当業者には容易に、最適な特性を得るために用いることができる。

前記の文節Aの最初の一般的な構造に記載されたように、高い量の可塑剤は十分な効果を示すことができる。この明細書において、低い量の可塑剤は、剛性を与えるために有利である。約0.1～約10重量%の量で存在する可塑剤が有利である。この可塑剤は、成形歪みを除去し、調滑にし、低い加工温度を保持し、低い溶融粘度を保持し、溶融成形の間に透明性を保護し、分解時間を調節することができる。この組成物は、重

合条件または重合の後での添加量に依存する量で可塑剤を含有する。可塑剤として使用される付加的材料は、乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物のグループから選択することができる。ラクチドまたは乳酸のオリゴマー、または乳酸のオリゴマー誘導体も添加することができる。独自の組成物は、組成物中のポリマーのために選択されたものとは異なるモノマーまたは重合の間に得られるものとは異なるオリゴマーの添加により得ることができる。

本発明の組成物の予想される同等のものは、少量の他の材料を含有するものである。本発明により製造された組成物は、所望の場合に、柔軟剤、接着剤、他の可塑剤、着色剤、光焼付剤等を添加することにより完成することができる。二輪延伸および熱処理のような他の処理は、ポリスチレンに対する代用品である有効なフィルムを提供する。

処理の後に、二輪延伸された結晶性ポリスチレンフィルムまたはシートの代用品として使用するに適当な二輪延伸されアニールされた環境分解性ポリラクチドフィルムまたはシートが得られ、これは、約8.5～9.5重量%のD-ラクチドまたはL-ラクチドおよび約5～約1.5重量%のD、L-ラクチドから製造された式1（その際、nは約450～約10000を表わす）のコポリマーのフィルムまたはシートからなり、

前記フィルムは、乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、前記の並および前記のラクチドのオリゴマーおよびその混合物からなるグループから選択された変性剤の混合物をその中に均質に分散しておらず、前記の延伸され、アニールされたフィルムは7500を上回る引張強さ、350000を上回る接觸モジュラス、約60°Cより下のTg、および少なくとも70°Cの温度で放熱安定性の能力を有する。

この組成物は、ここでは、溶融加工により、使い捨て容器、食器、トレイ、プレート、カップ、シングルサービストレイ、医療用トレイ、包装用フィルムなどのような自立性構造を有する有効な製品に加工することができる。この組成物は、環境中で分解するために通常のプラスチックおよびその代用品の特性を有することができるため有用である。可塑剤の量は加工助剤として供給されるだけでなく、初期物理的特性も支配する。さらに、可塑剤の量は環境分解速度も支配する。この組成物は1回だけの使用または複数の前の使用に付ける短い予想寿命を有する製品のために特に有用である。

当業には、これらが少量の重合したラクチドおよびモノマーのラクチドに対する予想される同等のものであることが認められる。これらはグリコリド、カブロラクトン、バレロラクトン、およびモノマーとしての他の環状エステル、および可塑剤として同様なおよ

び/または同様の脂肪族エステルである。

C. 第3の一般的な構造

本発明は、ポリ(乳酸)(PLA)と、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびポリプロピレン(PP)との配合物を開示する。本発明は、ポリ(乳酸)が、通常の熱可塑性樹脂と相容性に沿り、その物理的特性に影響することを開示する。両方の乳酸およびラクチドは同じ繰り返し単位を形成することができ、ここで使用されたような一般的な用語のポリ(乳酸)とは、ポリマーがどのように(たとえば、ラクチド、乳酸またはオリゴマーから)製造されたかを除き、および重合度または可塑化レベルに拘束せずに、式1の繰り返し単位を有するようなポリマーに関する。

ここに開示された環境分解性組成物は、少なくとも部分的に分解性である。これは組成物のポリ(乳酸)部分が、配合物のより安定な部分と比較して、より急速に分解され、配合した材料の物理的低下を生じる。たとえば、この組成物が小さな領域サイズを有する均質および均一な配合物である場合、この物理的低下は元の成形された生成物を破壊する。ここでの組成物は、その物理的破壊および分解が通常の非分解性プラスチックよりも著しく速いため、環境に許容性の材料を提供する。さらに、この組成物の大部分がラクチドまた

特表平6-504799 (54)

はオリゴマーのみから説かれたボリ（乳酸）およびノまたは乳酸であるため、より強性に分解する触可塑性成分のわずかな部分が残る（たとえばポリスチレン）。この残分は、高い表面積を有し、塊の形の製品よりもより速く分解することが予想される。

D-ラクチドはD-乳酸のジラクトン、または環状二量体である。同様に、L-ラクチドは、L-乳酸の環状二量体である。メソD、L-ラクチドは、D-およびL-乳酸の環状二量体である。ラセミD、L-ラクチドは、D-およびL-ラクチドの50/50混合物からなる。D、L-ラクチドという用語をここで单独で用いた場合、これはメソD、L-ラクチドまたはラセミD、L-ラクチドを含めたものを意味する。ボリ（乳酸）は前記の1個以上のものから製造することができる。

例1C

ポリスチレンを、ボリ（乳酸）およびCH₂Cl₂からなる溶剤と最適な相容性を決定するために溶剤配合された。この溶剤キャストフィルムは半透明で、明らかにチーズ状でなかった。サンプルは複数で均質に見え、個々に引き裂かれずに折り曲げおよび抜いて耐性であった。310×の光学顕微鏡は、3ミクロン以下の不均一な領域を示した。この配合物は、明らかに著しく相容性である。これは不安定な材料のブルーミン

2つのタイプのポリエチレンテレフタレートを使用した。（Goodyear's "Clearstuff"およびEastman's Kodapak TH0148）。これらは一塊中90°Cで乾燥させ、525°Fで、プラベンドー中でボリ（乳酸）と一緒に部分面だけ溶融配合した。このボリ（乳酸）は溶融粘度を減少させた。

例2C～16C

例2C～7Cからのボリプロピレン、一般的用途のポリスチレンおよびポリエチレンテレフタレート（Eastman's）の対照および配合物を、アッペイグラインダー中で粉碎し、約5mmのフィルムに圧縮成形した。ボリプロピレン-ボリ（乳酸）フィルムは約40°Fで成形した；ポリスチレン-ボリ（乳酸）フィルムは250～300°Fで得られた；ボリエチレンテレフタレート-ボリ（乳酸）フィルムは約525°Fで成形された。50%の相対強度および23°Cで24時間の条件の後でこれらはインストロンでは破壊した。対照は同様に処理された。圧縮成形したフィルムのサンプルは、耐候性の評価のためにアトラスウェザローメータに置かれた（日光102分および雨18分のサイクル）。この結果は表1C表に示した。

例17C～19C

ボリ（D、L-乳酸）を用いた100%のボリ（乳

酸）に関して2年にわたり変化を示さず、この物理的特性は低下の証拠を示さなかった。

例2C

ボリプロピレン8525、Herculesは、同様にプラベンドー中で、400°Fでボリ（乳酸）と溶融配合させた。製造したPP/PLAの割合は、対照について100/0、90/10、および75/25であった。

例3C～5C

溶融配合物は、ボリ（乳酸）と、ポリスチレンから製造し、両方の、高分子量ポリスチレン（Piccolastic, E-125, Hercules）および低分子量ポリスチレン（Piccolastic, D-100）が調査された。一般的用途はボリスチレン（Huntsman polystyrene 208）、結晶性ボリスチレンも用いられる。これらはプラベンドー中で、325°Fで、ボリ（乳酸）と、異なる割合で混合された。

使用したポリスチレン/ボリ（乳酸）の割合は、対照について100/0、一般的用途のボリスチレンHuntsman 208について、90/10および75/25であった。

例6C～7C

の3つのサンプルを、前記したように、10～15mmの厚さのフィルムを製造した。試験は、後に記載する例2C～27Cにおいてと同様に行なったが、第2のサンプルは50%の相対強度で72°Fで82時間暴露した後に試験した。

例20C～27C

高密度ポリエチレン、HDPE (0.960 g/cc)を、ボリ（乳酸）と、プラベンドーブラスチコーダーで151°Cで10分間溶融配合した。対照について100/0、90/10、80/20および50/50の高分子ポリエチレン/ボリ（乳酸）の配合比を用いた。それぞれ2個のサンプルを製造した。この配合物をアッペイグラインダー中で粉碎し、10～15mmのフィルムに圧縮成形した。このフィルムを、炭素アーチライト51分および水スプレー9分のアトラスウェザローメーター中で試験した。温度は周囲温度から140°Fまで変化させた。引張強さ、降伏伸びび試験、および引張破壊の分級は、第2C表に示したようなサンプルに対して行なった。

例28C～33C

低密度ポリエチレン、LDPE (0.917 g/cc)を、ボリ（乳酸）と、プラベンドーブラスチコーダーで151°Cで10分間溶融配合した。対照のた

めに 100/0, 80/10 および 50/50 の低密度ポリエチレン/ポリ(乳酸)の配合比を使用した。それぞれ 2 つのサンプルを製造した。このサンプルを例 20°C ~ 27°C の場合のように処理し、評価した。結果を第 2 表に示した。

例 34 C

機械搅拌機および空気入口および出口を備えた 500 mL の 3 口の丸底フラスコ中に、レーラクチド 1.8 g, 7 g およびラセミ D, L-ラクチド 40.2 g (両方とも Boehringer および Ingelheim, グレード S) を装填した。フラスコの内容物を、ラクチドを溶解させるために空気洗浄下で 100°C に加熱し、ポリスチレン 20.1 g を追加した (Asco R3, メルトイドックス 3.5 g/10 min.)。このポリスチレンは著しく膨潤し、部分的に分解し、一方一様に搅拌し、185°C に熱が上昇した。この温度を 141°C に低下させ、無水オクタン酸スズ溶液 (0.2 mL/10 mL エン) を追加した。搅拌機を停止させ、ラクチドを 141°C で 3 日間にわたり混合させた。著しく膨潤したポリスチレンは搅拌機の停止後に上部に浮いた。下のポリラクチド相を冷却し、示差走査熱量法 (DSC) により試験した。このサンプルは低い Tg、約 35°C を有し、他方では、明らかな温度転移が欠けている。圧縮成形フィルムは、透明で、黒色で、著しく柔軟である。

このポリプロピレンサンプルは、第 1 表に示したように、短い期間の間に再試験した。アトラスウェザーメーター中での約 300 時間の耐候試験で、このサンプルは明らかに環境分解性を示した。

このポリスチレンとポリ(乳酸)との配合物は、環境分解性を示し、耐候性の環境で 300 時間の後で明らかであった。このポリエチレンテレフタレート配合物は約 300 時間で目に見て環境分解性であった。

ある。この結果は、ポリスチレンが、この条件下で結晶形成を完全に妨げることを示した。

例 35 C

ポリ(乳酸)を、結晶性ポリスチレンと搅拌ロール配合した。この配合物は、ポリ(乳酸)中に分散したポリスチレンの優れた相溶性を示した。このように、ポリスチレンの 5 重量% が、2 本ロールミルで 170°C で 90/10 の配合のレーラセミ D, L-ラクチドコポリマー中にされた。この材料は偏り、熱分析によりかなりの結晶度を示した。この実験は、この条件下でポリスチレンがポリ(乳酸)中に容易に結晶度を調節することを示した。この材料の熱分析は、第 17 図に示したように、この材料は、加熱および冷却した場合でさえ、結晶性のままである。

この例 34 C および 35 C は、環境分解性プラスチックを配合したポリ(乳酸)がここで、使用した混合および配合技術に依存して混合物中の最終的特性を調節することができる。

すべてのタイプのブランダー溶融配合物は、1.0 ミクロロン以下のわずかな不均一粒子サイズを示した。引張強さは、模擬耐候試験の前および後で評価した。1248 時間 (52 日) 後に、アトラスウェザーメーター中で、ポリプロピレンサンプルのすべては白色化し、極端に脆くなり、試験することができなかった。

第 1 C 表 耐候暴露 (a) 前および後のフィルムの引張強さ

配合比および材料	引張強さ (b) / kg	伸び率 %	
		310	400
100/0 PP(c)/PLA	1665/61.0	585/1.6	494/1.7
90/10, PP/PLA	1568/51.0	954/3.2	346/—
75/25, PP/PLA	1124/14.0	370/1.1	254/1.0
100/0 PS(d)/PLA	3200/2.0	1068/1.0	—
80/10, PS/PLA	2350/2.0	582/1.0	—
75/25, PS/PLA	1493/1.6	484/1.0	—
100/0 PET(e)/PLA	3036/—	3509/3.0	—
80/10, PET/PLA	2147/—	1378/3.0	—
75/25, PET/PLA	2743/—	2041/3.0	—

(a) ウェザーメータ耐候試験機、102 分の日版および 18 分の雨のサイクル

(b) インストロン試験機で 0.051 in/min

(c) Hercules ポリプロピレン 825

(d) Huntsman 208

(e) Tennessee Eastman, Kodak TM 0148

特表平6-504799 (56)

このポリ(乳酸)、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、およびこれらの配合物は、刺激性の耐候試験の前および後で物理的強度を評価し、その結果は表2C表に示した。

PLA およびこの配合物の物理的性質

混合比(b) ポリマー/PLA	組成、構造	P.I.	N	R	P	N
100%PLA(a)	0/100	0	6030	2.2	高い	
100%PLA	0/100	0(f)	5670	2.1	高い	
100%PLA	0/100	8.2	(燃焼時に発するガス)	--	高い	
100%HDPE	100/0	0	3640	8	低性	
100%HDPE	100/0	0	1400	1	高い	
100%HDPE	100/0	23.3	3480	7	低性	
HDPE/PLA	80/20	0	1720	1	高い	
HDPE/PLA	80/20	23.3	3180	4	高い	
HDPE/PLA	80/20	0	2150	2	高い	
HDPE/PLA	80/20	1.25	2720	2	高い	
HDPE/PLA	60/40	0	(燃焼時に発するガス)	--	高い	
HDPE/PLA	60/40	2.93	(燃焼時に発するガス)	--	高い	
100%LDPE(n)	100/0	0	1320	8.0	低性	
100%LDPE	100/0	1.25	1260	6.7	低性	
LDPE/PLA	90/10	0	1190	3.1	低性	
LDPE/PLA	90/10	1.25	865	1.4	低性	
LDPE/PLA	60/40	0	1160	4	低性	
LDPE/PLA	60/40	1.25	(燃焼時に発するガス)	--	低性	

ボリ（乳酸）およびこの配合物は、純粹な低密度または高密度ポリエチレンより環境分解性である。この高密度ポリエチレンサンプルは、実際に重量損失なしに分解し、一方高密度ポリエチレン-ボリ（乳酸）配合物は重量損失を示し、特に顯微鏡的に示されたボリ（乳酸）はフィルムの裏面でさらされた。高密度ポリエチレンは、顯微鏡により見られたように化学線光線にさらすことにより分解させた。

ボリ(乳酸)のパーセンテージが増大するこの全てのサンプルについて、引張強さは模擬耐候試験の前および後で減少した。

ポリ(乳酸)の均質混合は、ポリブロビレン、ポリステレン、ポリエチレンテトラフタレートおよび高および低密度ポリエチレンの配合物中でより遅い分解を説明する。塗膜は、この化学遮光膜はポリエステルの加水分解と同様にポリマーを分解する。配合物の球状の微細不均一領域の小さなサイズは、明らかにポリ(乳酸)であり、これはたいていは埋没している。従って、ポリ(乳酸)加水分解は埋没である。加水分解による遅い分解は、ポリ(乳酸)の位置を調節することにより達成することができる。これは、順番に、溶融配合の間に配合物の流动に因している。分散した不均一領域の小さなサイズは、混合したポリマーの良好な相容性を示す。

物は、より緩慢な分解速度を示した。加水分解率は、このポリ(乳酸)サンプルはゆっくりと白色化し、一方でこの配合物は試験期間に品質的に変化しない。

通常、たとえばポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテトラフタレートおよび高および低密度ポリエチレンを使用して相容性の配合物を形成するため、少量の非分解性熱可塑性プラスチックのポリ(乳酸)への添加は、ポリ(乳酸)の分解速度を妨げる。有利な組成範囲は 80 ~ 99 重量% のポリ(乳酸)である。

環境分解性組成物の一般的記載は、ポリ（乳液）（ポリラクチド）の物理的混合物、およびポリ（エチレンテレフタレート）、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、およびこれらの物理的混合物のポリマーまたはコポリマーからなるグループから選択されたポリマーの配合物である。ほかの有利な組成配合物は本発明の実施態様の記載に示した。可塑剤のレベルは、存在するポリ（乳液）の量および混合配合したポリマーのタイプに依存して、広い範囲で変動し、剛性材料のための有利な量は、一般的に約0.1～1.0重量%である。

この配合物は、有利に式 I のポリ(乳酸)の物理的混合物であり、その摩、ロは 75~10000 の整数を表わし、ポリマーはポリスチレン、ポリエチレン、

ポリ(エチレンテレフタレート)、およびポリプロピレンおよびさらに後に記載するほかの組成物からなるグループから選択される。組成物中のポリ(乳酸)の組成は、約1/99～約99/1のような広い範囲で変動することができる。有利な組成物は、ポリ(乳酸)が組成物の5～50重量%を構成する。ほかの有利な組成物は、約10～20重量%のポリ(乳酸)含量および約80～90のほかのものを有する。

このポリマーおよび組成物は前記したグループから選択され、付加的ポリマーは単独または組み合わせて使用することができると考えられる。このグループは、ほかのポリマータイプがポリ(乳酸)と相容性であることが知られているために、前記したものに制限されない。これらは、エチレン、プロピレン、ステレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、およびアルキルアクリレートのグループからなるポリマーおよびコポリマーを包含する。これは、ここで用いられるようなコポリマーという用語は、ここで挙げたグループ中のモノマーの混合物から選択されたポリマーを包含する。前記のグループのポリマーおよびコポリマーの物理的混合物は、同様に本発明に有効である。

この組成物の製造方法の第1の態様は、ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリ

レート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの物理的混合物からなるグループからポリマーを選択し、ポリマーを配合することによる。この配合は、族リロールの溶融配合または押出機中での配合、またはほかの機械的方法により行なうことができる。有利に選択されたポリ(乳酸)は式(I)を有し、ここに挙げられたような可塑剤を含有する。

本発明の組成物を製造する方法の第2の態様は、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されたラクチドを提供し、ステレン、エチレン、エチレンテレフタレート、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートおよびこれらの物理的混合物からなるグループからポリマーを選択することによる。この選択されたラクチドおよびポリマーはラクチドが溶融しおよび少なくともポリマーが部分的に溶解するまで加熱される。最終的に、ラクチドは、ポリラクチド、混合していないラクチドモノマーおよび選択されたポリマーの配合物を得るために、少なくとも部分的に重合される。この場合は、有利に選択ラクチドの量および所定のレベルでの重合の停止により調節される。所定の場合に、この場合は完全に行なうことができる。付加的ラクチドモノマーまたは他の可塑剤、たとえば乳酸、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマ

ーおよびこれらの混合物は式(I)により定義され、その際、 η は整数: 2 5 4 5 7 5 を表わし、このオリゴマーは有利に、約5400より下の数平均分子量、さらに有利に約720より下の数平均分子量を有し、同様に乳酸のオリゴマーの1種以上の説明は、式(I)により定義され、その際、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、Rは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R'は飽和されており、その際、およびR'は両方ともHではなく、 η は整数: 2 5 4 5 7 5 を表わし、前記のAおよびBの部分で図示したように所定の特性を得るために添加することができる。付加的に、ここでAおよび他の一般的な態様中に記載された多様なタイプの可塑剤は、(a) 溶融配合成分のより有効な相容性: (b) 配合および加工工程の間の加工特性の改善: および(c) 溫度によるポリマーの粘度および分解性の制御および調節のために提供する。

当業者には、ポリ(乳酸)および添加されたポリマーの割合が、その相互の溶解性に依存して広範囲に変動することができることは明らかである。溶解性は通常に混合の完全性および混合温度と共に変化する。両方のポリ(乳酸)および付加的ポリマーは相互の溶剂溶液中に置く間に、均質性が得られ、溶剤の使用は、多様な通常の方法にたいして実用的でない。物理的混

合、たとえば族リロールまたは押出による溶融配合はより実効的であるが、均質な分散を達成するために制御しなければならない、つまり分散した均質性を達成するために高い剪断が必要である。均質な混合と同様に、多様なポリマーは相容性でなく、つまり、これらはたとえば10～100ミクロンサイズ以上の比較的大きな不均一領域に分離してしまう。これは2つのテーズ様の混合物を生じるか、または異なる特性を有する混合物を生じる。意外外であるのは、ポリ(乳酸)が容易に、両方の活性および非活性ポリマーを含めた広範囲の他のポリマーと相容性に配合されることであった。

ポリ(乳酸)と他のポリマーとの溶融配合の温度は、1種以上の添加されたポリマーを有するポリ(乳酸)の特性を調節するために変動することができる。低い温度では、この溶解性は十分ではないが、高すぎる温度では混合物の分離が生じてしまう。一般的な温度範囲は100～220°Cであり、有利な範囲は130～180°Cである。分子量が増大すると共に、粘度は著しく増大する。ポリ(乳酸)および1種以上の添加したポリマーの特性、温度、混合タイプおよび時間、および分子量の割合により、広範囲な混合物を得ることができる。このように、たとえばポリ(乳酸)は、1種以上の添加されるポリマー、またはバイスベルサ(vice versa)中に分散することができ、分散相のサ

イズおよび形態は個々の球形から異なる直径または長さのストランドまで著しく変化する。これは、物理的特性および環境中の分解時間の広範囲の自由度を生じさせる。ポリ(乳酸)対選択されたポリマーの重量%比は99:1~1:99の間であることができる。

このラクチドモノマーは、添加されたポリマーを溶解させるために使用され、このラクチドはほぼ重合され、混合および重合の温度は、それぞれの溶解性およびラクチドの反応性との間で調和していかなければならない。より高い温度は、一般に低い分子量のポリ(乳酸)を提供する。本発明のもう一つの意図は、前記したように分散相の形態において多様性を達成するため、1つの温度で混合し、もう一つの温度で重合させることである。

この組成物は、ここでは、溶融加工により、使い捨て容器、食器、トレイ、プレート、カップ、シングルサービストレイ、医療用トレイ、包装用フィルムなどのような自立性構造を有する有効な製品に加工することができる。この組成物は、環境で分解するために通常のプラスチックおよびその代替物の特性を有することができるため有用である。この組成物は1回だけの使用または廃棄の前での使用における短い予想寿命を有する製品のために特に有用である。

D. 第4の一般的な意図

ラクチドよりも著しく速いため、環境に許容性の材料を提供する。さらに、この組成物の大部分がラクチドまたはオリゴマーのみから誘導されたポリ(乳酸)および/または乳酸であるため、より緩慢に分解する熱可塑性残分のわずかな部分が残る(たとえばポリスチレン)。この残分は、高い表面積を有し、塊の形の製品よりもより速く分解することが予想される。

D-ラクチドはD-乳酸のグラクトン、または環状二量体である。同様に、L-ラクチドは、L-乳酸の環状二量体である。メソD、L-ラクチドは、D-およびL-乳酸の環状二量体である。ラセミD、L-ラクチドは、D-およびL-ラクチドの50/50混合物からなる。D、L-ラクチドという用語をここで単独で用いた場合、これはメソD、L-ラクチドまたはラセミD、L-ラクチドを含むものを意味する。ポリ(乳酸)は前記の1種以上のものから製造することができる。

例1D

Hytrelセグメントポリエステルなしのポリラクチドコポリマーは、文節Bの第2の一般的な意図の例1Bからの方法を用いて製造し、アイソット衝撃強さについて試験した。この結果は第D表に記載した。さらに比較のために、第2の一般的な意図の第1B表はL-ラクチド対D、L-ラクチドの他の割合のアイソット衝撃

本発明の範囲において、この衝撃改質剤が含まれ、これは弾性的に個々の均質に結合しており、およびポリ乳酸(またはポリラクチド)/衝撃改質剤配合物は疎水性の、非透過性、水中で非膨脹性で、ポリ(乳酸)(またはポリラクチド)单独と同じかそれよりも遅い速度で加水分解し、ポリ(乳酸)と溶融相容性である。溶融相容性の場合、これは、文節Cの第3の一般的な意図に記載されたポリ(乳酸)と均質に混合することができるすべてのポリマーを意味する。この混合物は、ほぼ均質な配合物を生じる。ここですべての例は、このような特性を表す。両方の乳酸およびラクチドは同じ繰返し単位を形成することができるため、ここで使用されたような一般的な用語のポリ(乳酸)とは、ポリマーがどのように(たとえば、ラクチド、乳酸またはオリゴマーから)製造されたかを除き、および重合度または可塑化レベルに拘束せずに、式1の繰り返し単位を有するようなポリマーに関する。

ここに開示された環境生分解性組成物は、少なくとも部分的に分解性である。これは組成物のポリ(乳酸)部分が、配合物のより安定な部分と比較して、より急速に分解され、配合した材料の物理的低下を生じる。たとえば、この組成物が小さな領域サイズを有する均質および均一な配合物である場合、この物理的低下は元の成形された生成物を破壊する。ここで組成物は、その物理的破壊および分解が通常の非分解性プラスチ

強度を記載している。

例2D

3口の250mlの丸底フラスコ中に、D、L-ラクチド1.0、9.6g、L-ラクチド1.08、8.6gおよびHytrel[®] 4050セグメントポリエステル(DuPont、熱可塑性エラストマー)5.27gを秤取した。Hytrel[®] 4050セグメントポリエステルは、ショアDデュロメーター、低い曲げ弾性率、高い溶融粘度、7のメルトインデックス、1.17のMPa、334°Fの融点、234°Fのビカーカ化温度、および340~400°Fの押出温度を有するポリエステルエラストマーである。このフラスコは、機械的搅拌機、および廃棄入口および出口がはめ込まれる。この内容物は過浴の方法により加熱される。このHytrel[®] セグメントポリエステルは、170°Cで溶融したラクチド中に溶される。融解溶液は、トルエン60ml中のオクタン酸スズ10mlに溶し、トルエンを10mlに蒸留することにより製造される。100マイクロリットルの量の触媒溶液をラクチドおよびHytrel[®] セグメントポリエステルの溶液中に注入した。この混合物を廃棄下で155°Cで約64時間搅拌した。

この粘度は激しく増大し、この混合物は墨となる。この生成物は強硬で不透明である。8~9mmの厚さのフィルムを155°Cで圧縮成形し、引張り特性を第D

表に示したように測定した。

1/8インチの厚さのスラブを圧縮成形し、そのアイソット衝撃強さを、2ボンドの楔子を用いて測定した。この結果は第D表に記録し、このデータは例1DのBytrel[®]セグメントポリエステルなしの両端のポリラクチドコポリマー、およびいわゆる中衝撃性ポリスチレン、例7Dについてのデータと比較した。

例3D

L-ラクチド800.0gおよびラセミD、L-ラクチド202.3gを、Bytrel[®]セグメントポリエステルを除外して、例2Dと同様の方法を用いて試験溶液1.0mlを用いて共重合させた。このラクチドコポリマーは透明で無色である。別々の重合において、L-ラクチド104.0gを、試験100マイクロリットルを用いて溶融重合させた。このポリマー、ポリ(L-乳酸)は白色、結晶性、および衝撃の際に容易にひび割れる。

電気的に加熱した2本ロールミルを、375°Fに加熱し、ついで、Bytrel[®]セグメントポリエステル8.4gおよびポリ(L-乳酸)19.2gをロール上で配合した。これに、ラクチドコポリマー172.4を添加した。この混合物を容易に配合し、ロールから取出し、例2Dと同様に試験した。このデータは第D表に記録した。

に改良できることを認識される。

ポリラクチドは、文書Cの第3の類似中の多様な他の配合物および熱可塑性プラスチックと配合相容性を示すため、衝撃改質ポリラクチドの方法は、配合相容性のポリラクチドおよびエラストマーの混合物に対して一般的である。当業者は、この成形機がしばしばサンプルの延伸を説明し、従って、衝撃強さにおいて著しい改善を説明するために、D表のデータが、圧縮成形に対して射出成形した配合物のように改良することが認識される。

例4D

例3Dのラクチドコポリマー80g、例3Dのポリ(L-乳酸)10gおよびBytrel[®]4056セグメントポリエステル10gを、例3Dに前記したように2本ロールミルで配合した。この配合物を前記したように試験し、このデータを第D表に記録した。

例5D

例3Dの配合物100gをさらに、Bytrel[®]4056セグメントポリエステル20gと配合した。この混合物はロール上で容易に混合され、明らかに著しく相容性であった。この物理的特性は、前記したように測定され、第D表に記録した。

例6Dおよび7D

典型的な結晶性ポリスチレンおよび中衝撃性ポリスチレンを試験し、比較の対照として使用した。

既報の結果は、ポリラクチドが衝撃改質することができることを明らかに示している。この配合物は、結晶性ポリスチレン対照よりも明らかに高いアイソット衝撃強さを示し、中衝撃性ポリスチレンと比較してわずかに低いまたは同等の衝撃強さを示した。当業者は、第D表中のこの衝撃強さに関するデータが、簡単改質剤の量およびタイプを最適にすることによりさら

例番号	組成、重量%		衝撃強さ				伸び率 %	屈筋モジュラス p.s.i (6.9)	アイソット 衝撃強さ ft-lb/in. (c)
	ラクチド	L-ラクチド コポリマー	L-ラクチド コポリマー	Bytrel [®]	引張強さ p.s.i (6.9)				
1D	80 (d)	20	0	7667	3.4	322679	0.3~0.4		
2D	95.8 (d)	0	4.2 (f)	8636	3.1	358409	0.40		
3D	86.2 (f)	9.6	4.2 (h)	7823	3.1	346502	0.51		
4D	80.0 (h)	10.0	10.0 (h)	--	--	--	0.53		
5D	71.2 (g)	7.9	20.9 (h)	--	--	--	0.61		
6D (i)	0	0	0	6118	3.2	267246	0.18		
7D (j)	0	0	0	6090	4	--	0.7		

(d) Bytrel[®]4056 (f) : 結晶性ポリエチルエーテル
(g) ASTM D 882, 7~16mlの厚さのフィルム
(h) 圧縮成形試験
(i) 伸長試験
(j) 9.1/9.0 L-D/L-ラクチドコポリマー
(k) Bytrel[®]は170°Cの重合の際にラクチドモノマー中に加かず
(l) 80/20 L-D/L-ラクチドコポリマー
(m) 2-ロールミル、185~190°Cで配合
(n) 結晶性ポリスチレン
(o) 中衝撃性ポリスチレン

特表平6-504799 (60)

この組成物は、押出と/or成形のような通常の方法により、溶融加工することができる有効な熱可塑性プラスチックである。

この配合物は、式 I のポリ(乳酸) (その際、R は 75 ~ 1000 の間の整数を表す) およびセグメントポリエステルからなるポリマーの物理的混合物が有利に使用される。このポリ(乳酸)含量は、約 1 ~ 約 99 重量% の間のような広い範囲にわたり定めることができる。有効な組成物は、組成物の 50 ~ 99 重量% のポリ(乳酸)からなるものである。有利な組成物は 70 ~ 80 重量% のポリ(乳酸)含量を有し、一方他の有効な組成物は、組成物の最終的用途に依存して、約 5 ~ 約 20 重量% を含有する。

組成物を製造する一般的方法の 2 つの類様は、(1) ポリ(乳酸)を、改善された衝撃強さを提供し、不連続の均質な結合 (たとえばセグメントポリエステル) である配合相容性ポリマーと溶融配合し: および (2) Hytrel® セグメントポリエステルをポリ(乳酸)中に溶解させる例 2D のようにポリ(乳酸)混合の間に溶融配合する。この有利に提供されるポリ(乳酸)は式 I を有している。所望の場合に、柔軟性を形成させる量の可塑剤を、ラクチドモノマー、乳酸オリゴマー、乳酸およびこれらの混合物からなるグループから選択された配合物に添加することもできる。このオリゴマーは、式 I により定義され、その際、m は整数: 2

始め、環境と接触する組成物の分解速度を高める。この均質に可塑化された組成物は、一定の特性のために、可塑剤を均質な分散体としてポリ乳酸および/またはその混合配合したポリマー中に残すような方法で最終生成物に加工される。この工程は、(1) 組成物を、均質な分散体として可塑剤が残すような速度で急冷する; (2) 組成物を、加工して、均質な分散体として可塑剤が残すような速度で急冷する; (3) 組成物を、均質な分散体として可塑剤が残すような方法で最終生成物に加工することを包含することができる。この可塑剤は、有利に、混合配合したポリマー中でない場合にポリ乳酸中に少くとも均質に分散する。

Hytrel® セグメントポリエステル/ポリ(乳酸)混合物の環境試験は、分散した Hytrel® セグメントポリエステルが 25 ミクロン以下のサイズで小さな球状の範囲で存在することが示された。この領域のサイズは混合条件、たとえば時間、混合の速度および温度により調節することができる。

従って、たとえば、ポリ(乳酸)に添加される 1 重以上以上のポリマーは、一概に、わずかな不均一な領域サイズであり、10 ミクロンよりも小さく、サブミクロンであることができ、またはポリ(乳酸)中に溶けれる。付加的に、この衝撃改質剤は弾性でなければならぬ。

多くの特許の権利を保持することを望まない一方で、

式 II 75 を表し、有利に 25 ~ 10 を表す。添加することができる他の可塑剤は、式 II 1 により定義された乳酸のオリゴマーの 1 重以上の誘導体を含むし、その際、R は H、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルを表し、R は飽和されており、R' は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表し、R' は飽和されており、R および R' は両方とも H ではなく、その際、n は整数: 2 5 ~ 9 75 を表し、これが有利である。有利な m は整数: 2 5 ~ 9 10 である。

可塑剤の添加は、付加的な特別な物理的特性および前記した文部 A、B および C に示された加工の有利性を提供する。

この可塑剤は、所望の特性を提供する多様な量で存在することができる。たとえば、ここに記載されおよび前記した文部 A、B および C に示された可塑剤の多様なタイプは、(a) より均質性を達成するような溶融配合組成物のより有効な相容性; (b) 配合および加工工程の間の改善された加工特性; および (c) 混合によるポリマーの柔軟性および分解の制御および調節のために提供される。柔軟性のために、可塑剤は高い量で存在するが、一方、他の特性、たとえば剛性は低い量により強張される。この組成物は、純粋な非分解性ポリマーの望ましい特性の多くを達成される。付加的に、可塑剤の存在は、溶融加工で加工され、変色を

本発明は均質混合された Hytrel® セグメントポリマーの微細な領域を有するポリ(乳酸)の混練マトリックスを提供すると信じられ、これは、後者がポリ(乳酸)と相容性の熱可塑性エラストマーであるため、摩擦阻止剤として作用する。

この目的のために、衝撃改質剤は、不連続の不均一相としてポリ(乳酸)中へ弾性および均質に結合されなければならない。この添加されたポリマー、衝撃改質剤は、その弾性運動を達成するために、熱可塑性エラストマーまたは架橋ゴムであることができる。例は天然ゴムおよびステレンブタゴンコポリマーである。

さらに、本発明に有効な衝撃改質剤の例は、ポリイソブレン(ガタバーチャ)、ステレン-イソブレン-ステレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレンブロックコポリマー、ステレン-エチレン-ステレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマー、それらの混合物等である。明らかに水に溶解性または水溶性でないポリウレタンも使用することができる。水中に 5 ヶ月間置いた材料の試験において、この新しい料は、水にさらしていない材料と比較した。付加的に、水はポリ(乳酸)の乳酸への分解で柔軟性を示す。さらに、ポリ(乳酸)単独は、Hytrel® セグメントポ

リエステル／ポリ(乳酸)混合物よりも急速に分解することが示された。このように、Bytrel[®]セグメントポリエステルは、ポリ(乳酸)の分解を防げるために使用することもできる。

前記した他の成分と相容性である第3の成分は、相容性を改善するために添加することもできる。このように、ポリ(乳酸)および簡単改質剤は、乏しい相容性を有する場合、第3の成分を、相容性の改善のために添加することができる。この第3の成分は通常、他の2つの成分それぞれと相容性であり、他の2つのポリ(乳酸)および簡単改質剤は著しく相容性でない場合に添加される。これはポリ(乳酸)と弾性の簡単改質剤との間の界面結合を増大させることにより作用する。しかし、意想外であるのは、ポリ(乳酸)と他のポリマータイプ、両方の活性および非活性との相容性の広い自由度である。これは前記の文節Cの第3の一観的趣旨を参照することができる。

希望の場合に、少量の可塑剤、たとえばグリコリド、ポリ(グリコール酸)、カブロラクトン、およびパレロラクトンが添加される。

この組成物は、ここでは、溶融加工により、容器、食器、トレイ、プレート、カップ、シングルサービストレイ、注射器、医療用トレイなどのような有効な製品に加工することができる。この組成物は1回だけの使用または医療の前の使用における短い予想寿命を

有する製品のために特に効である。

本発明は、多様な特別な実験例および趣旨に因して前記されているが、本発明は個々に示した例および趣旨に限定されず、後記される請求項の範囲内で多様に実施することができる。

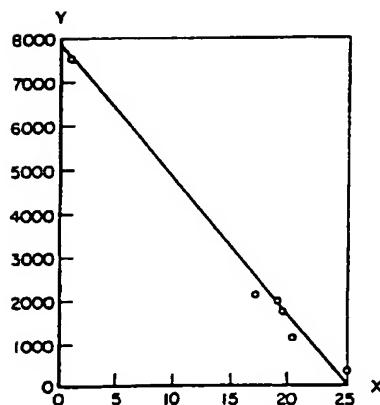


FIG. 1

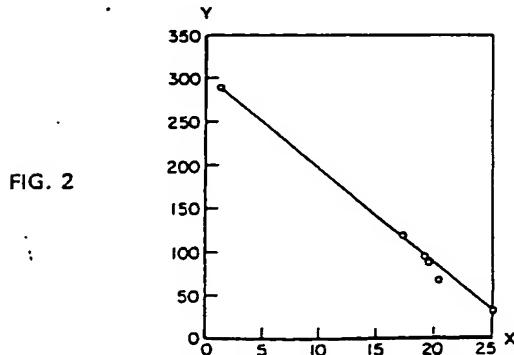


FIG. 2

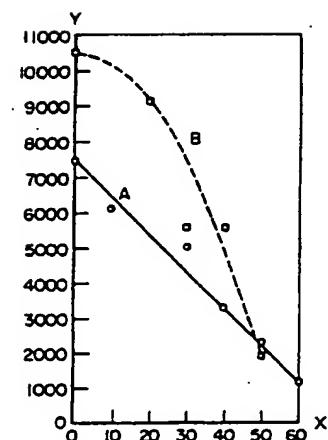


FIG. 3

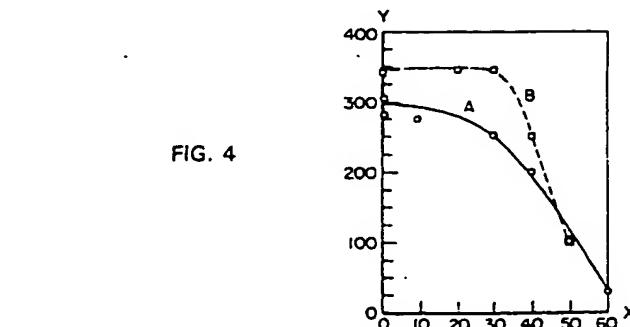


FIG. 4

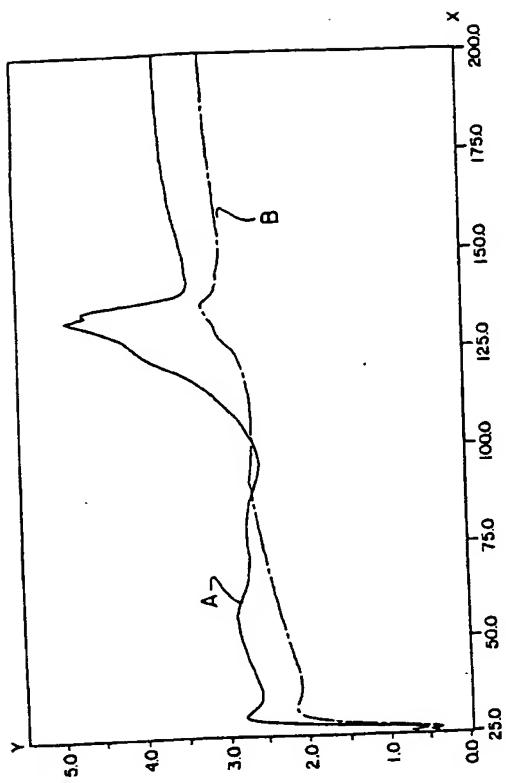


FIG. 5

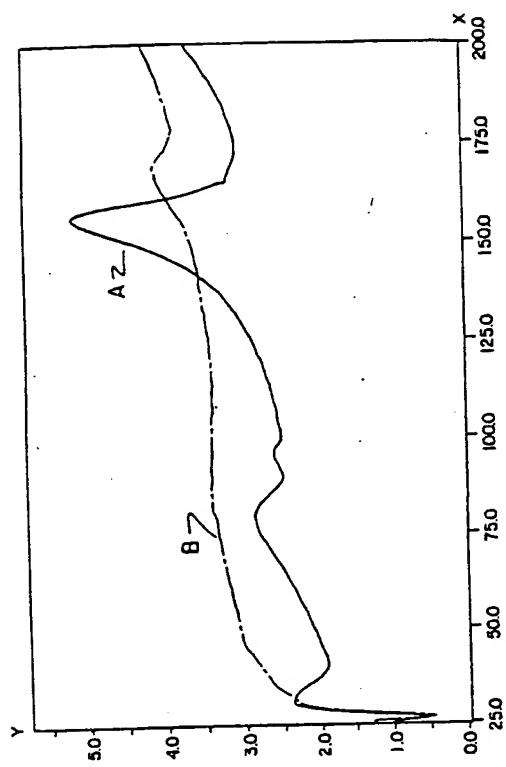


FIG. 6

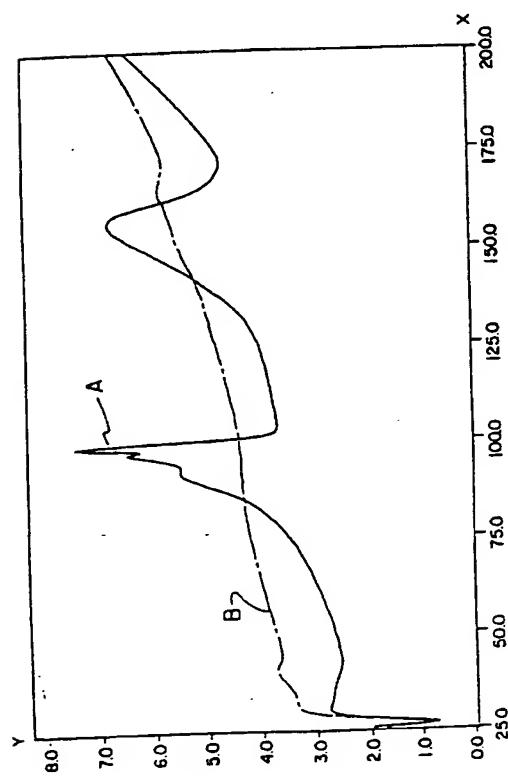


FIG. 7

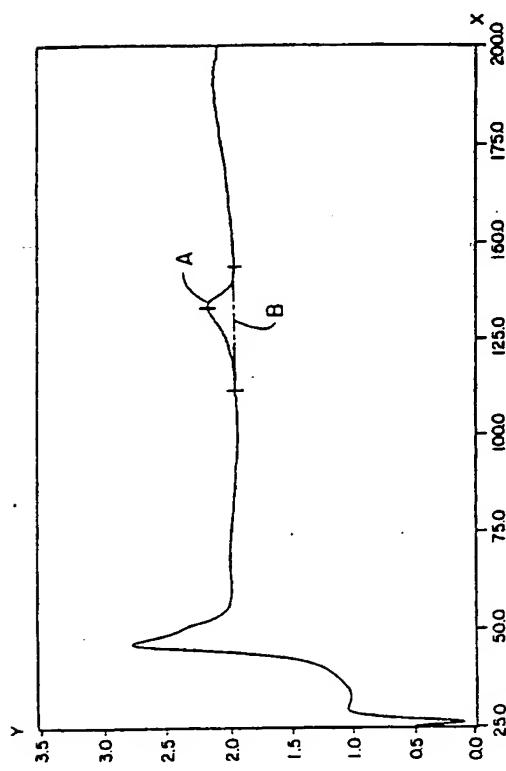


FIG. 8

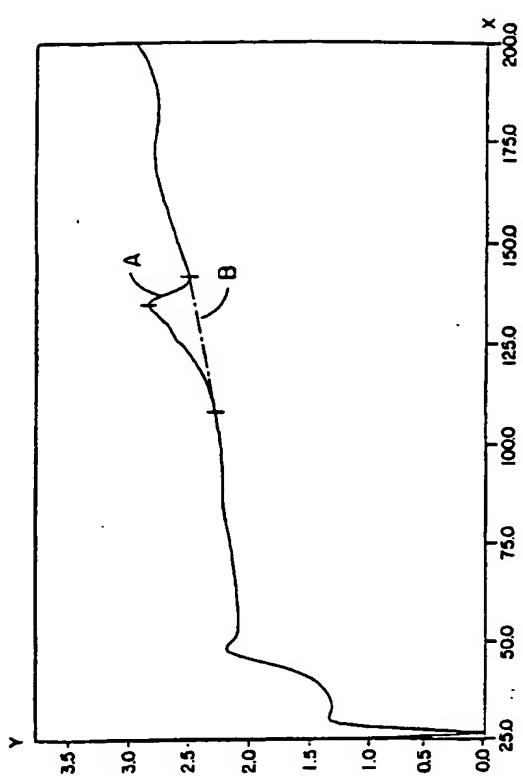


FIG. 9

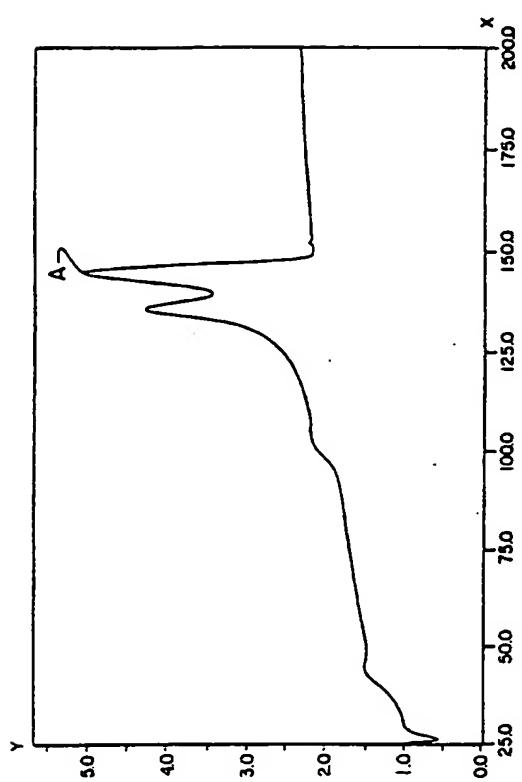


FIG. 10

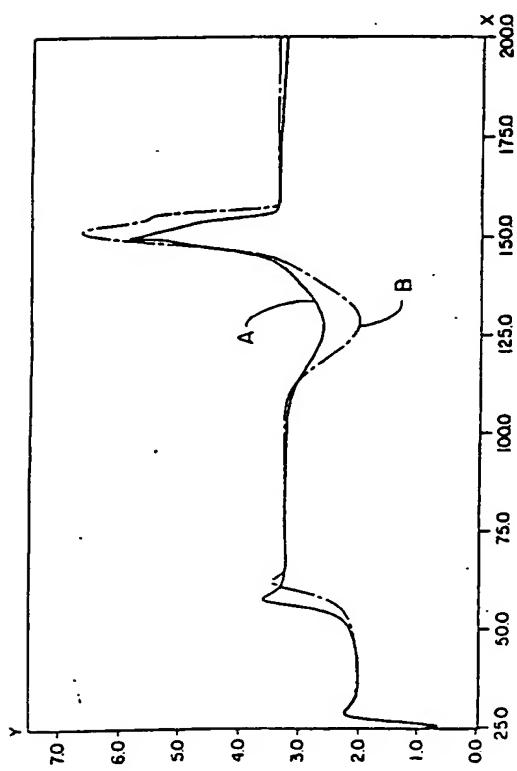


FIG. 11

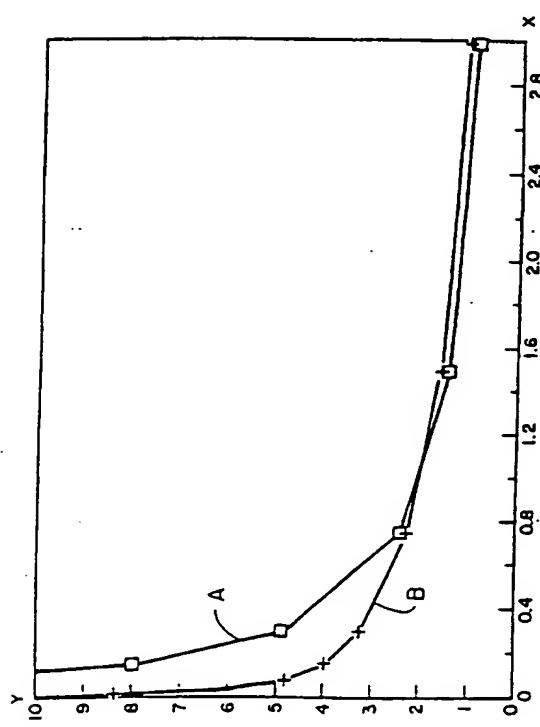


FIG. 12

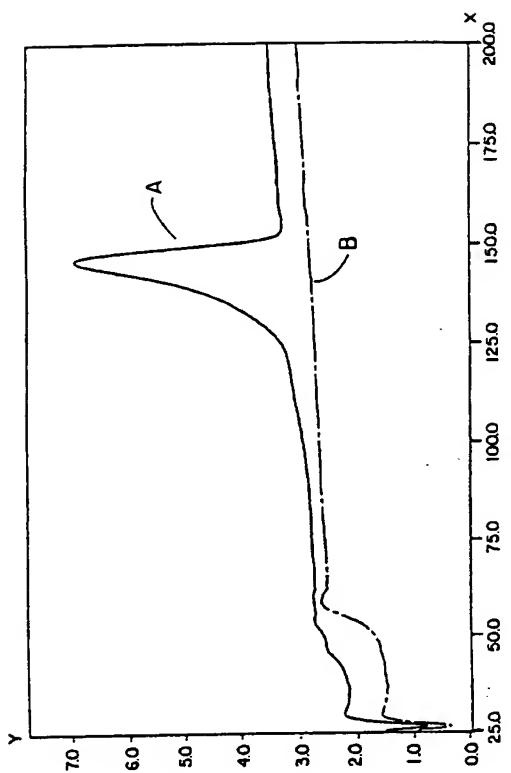


FIG. 13

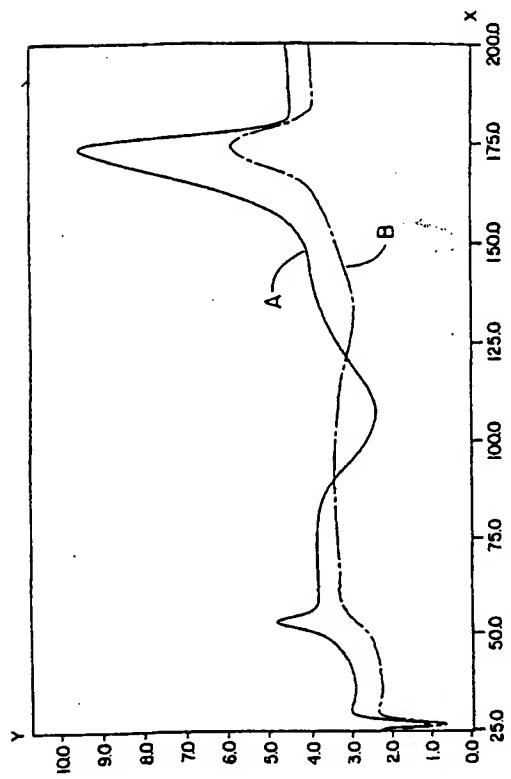


FIG. 14

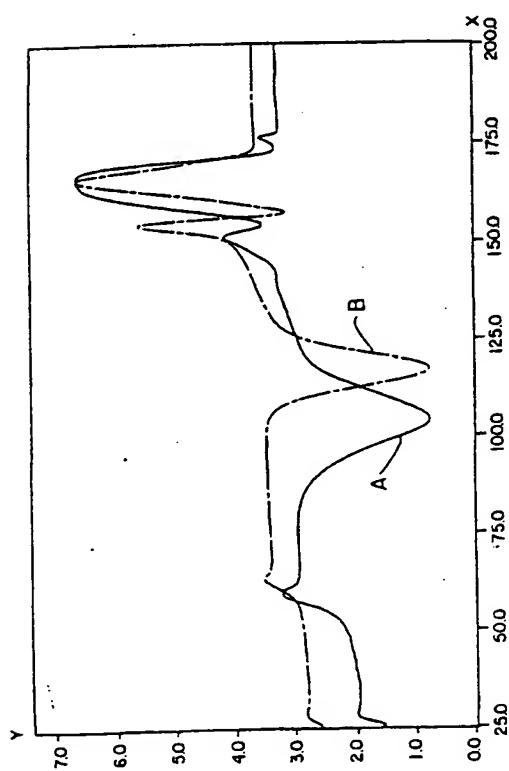


FIG. 15

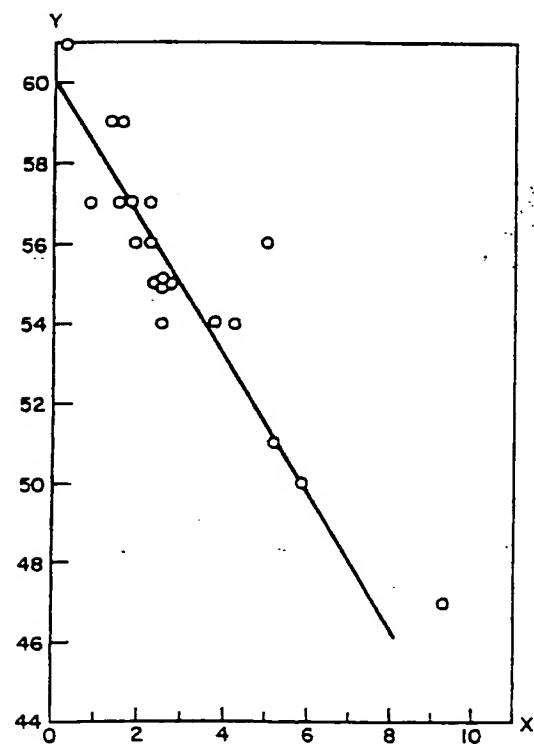


FIG. 16

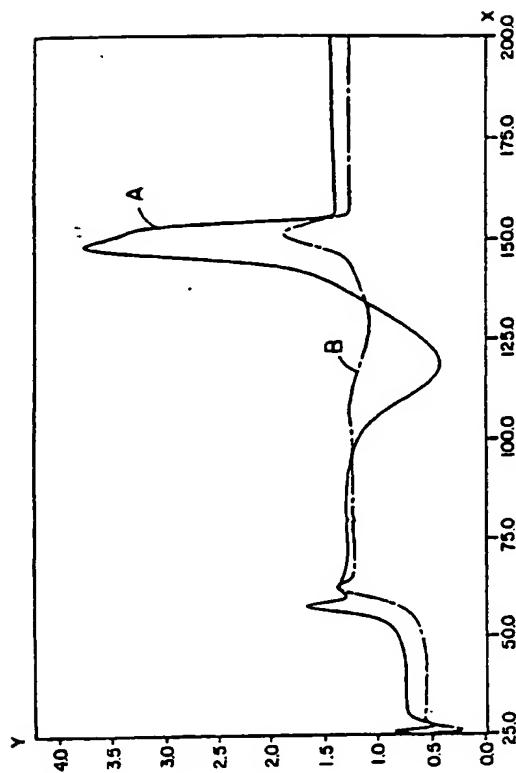


FIG. 17

International Application No. PCT/US 91/06327			
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If more than one classification is used, indicate first)			
According to International Patent Classification (IPC) or in the Patent Classification and CPC			
Int.Cl. 5 C08L5/04; C08K3/00; C08C13/02; C08J3/18			
6. RELATED SEARCHES			
Information Communication Desired			
Classification System		Classification System	
Int.Cl. 5 C08L 3/00		C08K 3/00	
Descriptive Abstract under the Patent Document to the Extent that such Document is Relevant to the Patent Desired			
7. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category * Class of Document, * with indication, where applicable, of the relevant passage* Reference or Class No.*			
X	WO-A-9 001 523 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 22 February 1990 see claims 1-46		1-14, 22, 38, 76, 104
	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 26, 12 June 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 2190077		1-9
A	4. KODAK: 'the effect of the addition of low-molecular weight poly(D,L-lactide) on drug release from biodegradable poly(D,L-lactide) drug delivery systems' page 409; column 2; & Int. J. Pharm. 1989, 51(1), 1-4 see abstract		—
	—		—
<p>* Special attention is given to:</p> <ul style="list-style-type: none"> — Document relating to the present state of the art which is not considered to be of particular interest — Document not published as or after the International filing date — Document which contains details on publicly available or available to the public prior to the International filing date of another patent or other special search or operation — Document relating to use and methods, one edition of which is available to the public — Document published prior to the International filing date but later than the priority date related <p>— Document published after the International filing date but of particular interest for the examination of the patent application, such as a patent application which is not yet published, or a patent application which is not yet published as or after the International filing date</p> <p>— Document of particular interest to or for the examination of the patent application, such as a patent application which is not yet published as or after the International filing date, or a patent application which is not yet published as or after the International filing date but of particular interest for the examination of the patent application, such as a patent application which is not yet published as or after the International filing date</p> <p>— Document of particular interest to or for the examination of the patent application, such as a patent application which is not yet published as or after the International filing date</p> <p>— Document of particular interest to or for the examination of the patent application, such as a patent application which is not yet published as or after the International filing date</p>			
IV. CERTIFICATION			
Name of the Patent Examination or International Search		Date of filing of the International Search Report	
22 JANUARY 1992		- 6. 02. 92	
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		STEPHENS T. <i>Stephens</i>	

International Application No. PCT/US 91/06327			
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)			
Category * Class of Document, * with indication, where applicable, of the relevant passage Reference or Class No.*			
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 18, 2 May 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 1564328; T. HANAGURA: 'surgical application of biodegradable films prepared from lactide- <i>epsilon</i> caprolactone copolymers' page 191; column 2; & Adv. Biomater. 1987, 7(Biomater. Clin. Appl.), 759-64 see abstract		1-9
	EP-A-0 202 065 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) 20 November 1985 see page 2, line 18 - line 23 see page 3, line 22 - line 23 see page 13 - page 14; example 1 see claim 1		1-134

International Application No. PCT/US 91/06327 SA 52077																							
This issue contains the patent family members relating to the patent documents cited in the internationalized international search report. The members are as recorded in the European Patent Office (EPO) file. The European Patent Office is in no way liable for other publications which are merely given for the purpose of information. 22-01-92																							
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Patent document cited in search report</th> <th>Publication date</th> <th>Patent family number</th> <th>Publication date</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>WO-A-9001521</td> <td>22-02-90</td> <td>EP-A- 0428420</td> <td>29-05-91</td> </tr> <tr> <td>EP-A-0202065</td> <td>20-11-85</td> <td>JP-A- 62054760</td> <td>10-03-87</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>US-A- 4849228</td> <td>18-07-89</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>US-A- 4728721</td> <td>01-03-88</td> </tr> </tbody> </table>				Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number	Publication date	WO-A-9001521	22-02-90	EP-A- 0428420	29-05-91	EP-A-0202065	20-11-85	JP-A- 62054760	10-03-87			US-A- 4849228	18-07-89			US-A- 4728721	01-03-88
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number	Publication date																				
WO-A-9001521	22-02-90	EP-A- 0428420	29-05-91																				
EP-A-0202065	20-11-85	JP-A- 62054760	10-03-87																				
		US-A- 4849228	18-07-89																				
		US-A- 4728721	01-03-88																				
For more details about this patent see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92																							

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 5 識別記号 庁内整理番号
// B 2 9 K 67:00 4 F

(31) 優先権主張番号 5 7 9, 4 6 0
(32) 優先日 1990年9月6日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 5 7 9, 4 6 5
(32) 優先日 1990年9月6日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(81) 指定国 E P (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S
E), AU, BB, BG, BR, CA, CS, FI, H
U, J P, KP, KR, LK, MC, MG, MN, MW
, NO, PL, RO, SD, SU